ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et **AUDOUIN**. ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chim. organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE. profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire
FUCHS, ingénieur en chef des mines; **DE FORCRAND**, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide-naturaliste au Muséum
MEUNIER (J.), docteur ès sciences, chef de trav. chim. à l'École Centrale; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINAY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide-naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École Centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**. ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École Centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**. membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — MÉTAUX

15e CAHIER

L'Argent et ses composés

1re PARTIE. — ÉTUDE THÉORIQUE

Par M. R. DE FORCRAND
Professeur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1889

L'ARGENT

ET SES COMPOSÉS

PAR

R. DE FORCRAND

Professeur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier



AVANT-PROPOS

ARGENT

L'argent, que l'on rencontre dans la nature à l'état métallique, est un des métaux les plus anciennement connus; son éclat, sa couleur ont dû frapper les premiers observateurs, surtout lorsqu'ils ont pu constater que cet éclat ne se ternit pas à l'air, même lorsqu'on le chauffe.

Aussi, dans presque toutes les langues, l'argent est-il désigné par un mot qui exprime cet éclat.

Le mot français *argent* et le mot latin *argentum* viennent l'un et l'autre du mot grec ἄργυρος, qui lui-même dérive de ἀργός, blanc.

Le mot hébreux *khesef*, argent, vient de *khasaf*, être pâle.

Le sanscrit désigne l'argent par une foule de termes destinés à rappeler sa couleur, tels que :

Lôharâdjaka, à l'éclat métallique;
Târâ (1), perle, étoile.
Wimala, sans tache ;
Cubhra, pur;
Raupia ou *roupia* (2), *radjaranga,* étain royal ;
Radjata, qui a formé l'adjectif *adjuna* (3) ;
Khardjdjura, comparatif de *karn*, blanc.

(1) Voisin de l'anglais *star*, de l'allemand *stern*, du latin *stella*.
(2) D'où le mot *roupie*.
(3) D'où ἀργός. Ces derniers mots proviennent d'une même racine : *radj*, briller. — Le mot arménien *ardzat*, qui signifie *argent*, est de la même famille.

Enfin, *tchandralanchâ* signifie argent et *métal de la lune*, sans doute à cause d'une analogie entre l'éclat du métal et celui de notre satellite. Cette idée se retrouve chez les peuples modernes jusqu'au moyen âge, et nous verrons les anciens manuscrits alchimiques désigner l'argent par le signe de la lune ☾, et lui donner indifféremment le nom de la lune ou celui de Diane.

A côté de cet éclat et de cette inaltérabilité, les anciens avaient remarqué que ce métal ne fondait qu'à une température très élevée, et qu'il pouvait être fondu à l'air sans que ses propriétés soient changées. Ils savaient, en outre, que l'argent était rare. Il n'en fallait pas davantage pour les amener à lui attribuer des propriétés surnaturelles.

D'abord, comme ils supposaient que la tête avait chez l'homme des correspondances avec la lune, ils pensèrent que ce métal possédait des vertus spécifiques contre les maladies du cerveau. Il était, en outre, très efficace contre la morsure du scorpion, et sa limaille avalée faisait immédiatement disparaître un grand nombre de maladies.

Enfin, comme d'autres métaux, beaucoup moins rares, tels que le plomb, le mercure, possédaient le même éclat, mais étaient beaucoup plus altérables à l'air, ils pensaient que ces métaux *vils* pourraient être transformés en argent si l'on parvenait à leur enlever leur altérabilité et à leur donner les propriétés de l'argent qu'ils n'avaient pas. De même, le cuivre pouvait être changé en or. D'où cette idée de la transmutation des métaux et de la pierre philosophale, idée que l'on retrouve chez tous les anciens peuples.

A côté de ces théories et de ces propriétés imaginaires de l'argent, nous trouvons, dans l'histoire des civilisations qui nous ont précédées, l'utilisation de quelques-uns des caractères de ce métal : en Chine, dans les Indes, en Perse, en Assyrie, on s'en servait pour faire des stylets, des lances, et d'autres instruments pour la guerre ou l'agriculture. Puis on eut l'idée d'en faire des objets d'ornement et de l'échanger dans le commerce contre les marchandises. Plus tard, on en fit de véritables monnaies.

Cependant on ne commença à bien connaître l'argent que vers le dix-huitième siècle de notre ère ; jusque-là on se bornait à utiliser ses propriétés physiques extérieures, ou à chercher à le reproduire au moyen des métaux de moindre valeur.

Aujourd'hui, c'est un des métaux les mieux connus que nous possédions. Un nombre considérable de ses combinaisons ont été préparées, et ses applications industrielles ne se comptent plus.

Nous tenterons, dans ce travail, d'en faire une étude complète, et nous la diviserons en deux parties :

Première partie. — *Étude théorique ;*

Deuxième partie. — *Applications industrielles.*

La première partie comprendra :

1° Une introduction historique ;

2° L'énumération et l'étude des principaux minerais d'argent ;

3° L'indication des gisements les plus importants de ces minerais et de leur rendement ;

4° La description abrégée de la métallurgie, c'est-à-dire des procédés propres à transformer les minerais en argent brut (1);

5° La préparation de l'argent pur;

6° L'étude des propriétés physiques et chimiques de l'argent;

7° La description des principaux alliages;

8° L'étude des oxydes, sulfures, séléniures, tellurures et des autres composés binaires de l'argent;

9° La description des sels haloïdes (chlorure, bromure, iodure, fluorure et cyanure);

10° Celle des sels oxygénés et des sulfo-sels;

11° L'analyse.

(1) Cette partie sera *très* abrégée, l'étude détaillée de la métallurgie de l'argent ayant fait l'objet de deux articles spéciaux de l'*Encyclopédie* dus à Roswag.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ARGENT ET DE SES COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION HISTORIQUE (1).

L'histoire de l'argent et de ses composés se confond pendant bien des siècles avec celle de l'or et avec l'histoire de la chimie elle-même. On sait notamment que, pendant longtemps, les alchimistes s'étaient proposé pour but de transformer les métaux vils, tels que le plomb, le fer, le cuivre, l'étain, le mercure, en métaux précieux, tels que l'or et l'argent. Ces deux corps occupent donc une place considérable dans les écrits et les expériences des anciens chimistes. Nous savons même aujourd'hui, grâce aux recherches de Kopp et de Hœfer et aux publications plus récentes de Berthelot, que les idées alchimiques ont trouvé leur origine dans des théories plus anciennes transmises par les civilisations antérieures à celle du moyen âge.

Cette idée fondamentale d'une transmutation possible des métaux vils en or et en argent qui, pendant tant de siècles, a obsédé l'esprit humain, était née cependant d'une interprétation bien naturelle des phénomènes que l'on avait sous les yeux. On voyait, en effet, les corps naturels subir des transformations apparentes multiples, sous l'influence de la combustion, de l'oxydation lente, des mélanges et de la fermentation. Tous ces phénomènes, dont la nature est en réalité très différente, se confondaient dans l'esprit des chercheurs qui voulaient en donner une interprétation hâtive. Le plomb, par exemple, se changeait, par fusion et oxydation, dans la coupelle, en un bouton très petit d'argent. Nous savons, aujourd'hui, que ce fait est dû uniquement à ce que le plomb primitif est toujours faiblement argentifère; mais cette explication ne pouvait évidemment être devinée immédiatement, et il est tout naturel que les premiers chimistes aient vu dans cette expérience une transmutation du plomb en argent.

Si cette explication est fausse, et s'il est vrai que les théories des alchimistes

(1) Ce chapitre a été rédigé en mettant à contribution principalement les données de Hœfer (*Histoire de la chimie*), celles publiées récemment par Berthelot et le chapitre historique de Cumenge et Fuchs sur l'or (*Encyclopédie chimique*).

ont singulièrement retardé les grandes découvertes de la chimie moderne, nous devons cependant reconnaître que les observations faites par nos devanciers ont beaucoup contribué au grand mouvement scientifique de la fin du siècle dernier. Dans tous les cas, nous constaterons que la marche des idées a été ce qu'elle devait être. Ces théories primitives sont nées, comme le dit Berthelot (1), comme les nôtres, d'une inclinaison invincible de l'esprit humain vers le dogmatisme. La plupart des hommes ne supportent pas de demeurer suspendus dans le doute et l'ignorance; ils ont besoin de se forger des croyances, des systèmes absolus...

La théorie de la transmutation des métaux est devenue plus vraisemblable encore chez les Grecs et les Romains, dont les philosophes considéraient la matière comme unique et différant seulement d'un cas à l'autre par ses qualités. Ces qualités pouvant se transformer et même disparaître, il devenait tout à fait raisonnable d'admettre que, pour fabriquer de l'argent, par exemple, il suffirait d'enlever au plomb les qualités que ce métal possède et qui ne sont pas celles de l'argent, et de lui ajouter celles qui lui manquent.

Nous ne saurions ici, après les maîtres éminents que nous avons cités, faire l'histoire complète de l'alchimie. Nous devons cependant présenter un résumé des connaissances que possédaient sur l'argent et sur ses composés ceux qui nous ont précédés.

CIVILISATIONS ANCIENNES.

Dans son *Histoire de la chimie*, Hœfer nous dit que l'exploitation des mines d'argent en Chine a dû, pendant longtemps, être très imparfaite, car elle laissait encore beaucoup à désirer au dix-septième siècle. Cependant on sait que les Chinois connaissaient depuis très longtemps certaines opérations chimiques relatives aux métaux précieux, telles que la coupellation de l'argent.

L'argent métallique et son usage pour la confection de la vaisselle d'argent y étaient connus. Mais ce métal a été considéré comme très rare pendant bien des siècles. Il est probable que, dans ces temps reculés, les mines de métaux précieux qui étaient exploitées étaient seulement celles qui fournissaient à fleur de terre le métal avec tous ses caractères métalliques. C'est ainsi qu'on recueillait l'or dans certains sables de rivières très riches; il est très vraisemblable que l'argent que l'on employait était aussi de l'argent natif.

Sous les dynasties des Hia et des Chang (de 2400 à 1200 avant notre ère), on connaissait comme moyens d'échange trois métaux : jaune, blanc et rouge, c'est-à-dire l'or, l'argent et le cuivre. Mais l'argent n'était pas encore *monnayé*, et on en appréciait la valeur d'après le volume ou le poids du lingot. Dans les montagnes des environs de la ville de Hvei-Tcheou, on exploitait des mines de cuivre, d'or et d'argent, depuis la plus haute antiquité.

Chez les peuples de l'Inde, dont la civilisation est contemporaine ou très peu postérieure à celle de l'ancienne Chine, nous ne connaissons aucun fait intéressant spécialement l'histoire de l'argent.

(1) *Les Origines de l'alchimie*, p. 320.

Les Mexicains et les Péruviens connaissaient depuis longtemps l'art de travailler l'or, l'argent et le cuivre.

Mais si, en nous rapprochant de quelques siècles de notre époque et en nous déplaçant constamment de l'Est à l'Ouest, nous suivons le mouvement de la civilisation, nous rencontrons une foule de documents de la plus haute importance chez les Chaldéens, les Égyptiens, les Phéniciens et les Hébreux.

CHALDÉENS, ÉGYPTIENS, PHÉNICIENS, HÉBREUX.

Nous possédons des données plus nombreuses sur ces peuples que nous étudierons ensemble, parce que les idées scientifiques y apparaissent à peu près en même temps et s'y développent ensemble.

Dans ses *Origines de l'alchimie* (1), Berthelot cite ces quelques lignes du chapitre V de la *Genèse*, auxquelles il attribue une origine babylonienne : « Les enfants des dieux, voyant que les filles des hommes étaient belles, choisirent des femmes parmi elles. » Cette légende a été souvent développée par les auteurs du deuxième et du troisième siècle de notre ère. Tertullien reproduit la même idée et leur attribue l'invention des métaux ou plutôt des *secrets* des métaux : « Ils trahirent, nous dit-il, le secret des plaisirs mondains ; ils livrèrent l'or, l'argent et leurs œuvres... »

D'après Hœfer (2), on trouve dans le *Pentateuque* l'énumération complète des métaux anciennement connus (vers 1500 avant Jésus-Christ), et parmi eux se trouve l'argent (*khesef*), à côté de l'or, du fer, de l'airain, du plomb et de l'étain.

Tous les peuples anciens paraissent croire que la découverte des métaux est d'origine divine, et cette idée se retrouve, avec des variantes insignifiantes, chez les Chaldéens, les Égyptiens, les Hébreux. Pour les uns, ce sont les anges déchus, tandis que les autres citent le dieu Phthâ, et d'autres encore un personnage fabuleux nommé Hermès.

Hermès est, d'après les Égyptiens, l'inventeur de l'art des métaux et de la science alchimique (ou hermétique). On le nomme τρὶς μέγιστος (le trois fois très grand) ou Hermès Trismégiste. Il est infiniment probable que ce roi alchimiste n'a jamais existé, pas plus qu'Osiris, Isis ou Agathodémon. La science des métaux était seulement, chez ces peuples primitifs, un ensemble de recettes mystérieuses que les prêtres seuls connaissaient et qu'il leur était défendu de dévoiler. Toutes les fois que des faits nouveaux étaient découverts dans leurs temples ou qu'ils formulaient une doctrine nouvelle, on en faisait un livre que l'on inscrivait, sans nom d'auteur, dans le sanctuaire, et, comme Hermès personnifiait le sacerdoce égyptien, on put réunir ces ouvrages et les attribuer à ce personnage divin. C'est ainsi que certains auteurs anciens nous disent qu'il écrivit vingt mille volumes, d'autres trente-six mille cinq cent vingt-cinq.

Diodore de Sicile fait remonter à Hermès lui-même la découverte de l'argent.

(1) P. 10.
(2) T. I, p. 45.

L'argent doit avoir été découvert à peu près en même temps que l'or, car ses mines sont assez communes et il s'y présente souvent à l'état natif. Le nom qu'il porte dans toutes les langues est tiré de sa couleur et de son aspect. Ainsi, le mot hébreu *khesef* vient du verbe *khasaf*, être pâle ; en grec, ἄργυρος vient de ἀργός, blanc; de là viennent encore les mots *argentum* et argent. Le mot hébreu *khesef* désigne à la fois l'argent monnaie et l'argent métal; ce double sens se retrouve dans les autres langues.

Non seulement les peuples primitifs attribuaient à des divinités la découverte de la science des métaux, mais ils établissaient même une relation entre chaque métal et un dieu ou une planète. Ainsi, on trouve dans le commentaire de Proclus sur le *Timée :* « L'or naturel et l'argent, et chacun des métaux comme des autres substances, sont engendrés dans la terre sous l'influence des divinités célestes et de leurs effluves. Le soleil produit l'or; la lune l'argent; Saturne le plomb, et Mars le fer. » Nous retrouverons chez les alchimistes des attributions analogues et cette croyance à une certaine parenté entre les métaux et les planètes; ces attributions étaient basées sur de vagues analogies d'éclat ou de couleur.

Les documents égyptiens que nous possédons nous montrent que dès la plus haute antiquité il existait en Égypte une industrie métallurgique très développée, et que les rois interdisaient d'en révéler les secrets pour s'en réserver le profit. Les recettes employées étaient consignées dans des livres qui ont été détruits presque complètement vers l'an 290 de notre ère par Dioclétien, pour empêcher les Égyptiens de profiter de ces recettes pour s'enrichir et se révolter.

Des recettes analogues existaient certainement chez les peuples voisins, les Chaldéens, les Phéniciens, et les populations syriennes intermédiaires entre l'Égypte et la Babylonie. Certaines idées des alchimistes du moyen âge n'ont pas d'autre origine.

Les Égyptiens paraissent avoir connu de temps immémorial le moyen de purifier l'or et l'argent à l'aide du plomb et des cendres des végétaux. Les Hébreux savaient aussi purifier l'argent au moyen des cendres, certainement au moins 900 ans avant notre ère. C'était une espèce de coupellation.

D'après Lepsius (1), les Égygtiens distinguent dans leurs inscriptions huit produits minéraux particulièrement précieux, qu'ils rangent dans l'ordre suivant :

L'or ou *nub ;*

L'*asèm* ou *électrum*, alliage d'or et d'argent ;

L'argent ou *hat ;*

Le *chesteb*, ou minéral bleu, tel que le lapis-lazuli ;

Le *mafek*, ou minéral vert, tel que l'émeraude ;

Le *chomt*, airain, bronze ou cuivre ;

Le *men*, ou fer (d'après Lepsius) ;

Le *taht*, ou plomb.

(1) La plupart de ces faits sont empruntés aux *Origines de l'alchimie*, de Berthelot.

Cet ordre est constant et se retrouve sur tous les monuments égyptiens, jusqu'aux temps des Ptolémées et des Romains.

L'argent est figuré sur les monuments égyptiens avec la même forme que l'or, mais avec une couleur différente. Son nom précède même celui de l'or dans quelques inscriptions, par exemple sur les stèles de Barkal à Boulaq. Peut-être le rapport des valeurs des deux métaux a-t-il été interverti à certains moments, à cause de l'abondance de l'or. On sait que ce rapport a beaucoup varié chez les différents peuples et avec les époques. On peut consulter à ce sujet le tableau XIV des *Métaux précieux* de Roswag, tableau relatif aux peuples latins et aux époques modernes ; on y voit par exemple que le rapport entre la valeur du kilogramme d'or et celle du kilogramme d'argent a varié, chez les Romains, de 17 à 7, de l'année 70 à l'année 58 avant notre ère. Chez les Japonais de notre époque, il s'est écarté beaucoup du rapport admis en Europe (15,5). Nous reviendrons plus loin sur ces variations.

L'argent que l'on obtenait dans les opérations métallurgiques était plus ou moins pur ; il était allié à l'or dans un grand nombre d'alliages naturels, et l'on sait que l'argent allié à l'or ne peut en être séparé ni par la coupellation ni par aucun des procédés connus des anciens Égyptiens ; on doit lui faire subir l'*inquartation*, dont nous retrouverons l'origine plus tard. On appelait *électrum* cet argent aurifère. De même les traitements métallurgiques insuffisants pouvaient fournir un or argentifère, c'était le produit brut. D'une manière générale, les Égyptiens appelaient *asèm* ou *asemon* l'argent sans titre, c'est-à-dire impur.

Ces impuretés qui augmentaient le poids de l'argent sans modifier beaucoup ses propriétés physiques favorisaient l'opinion que l'on pouvait doubler le poids de l'argent en y ajoutant du plomb. C'est évidemment là une des idées qui ont le plus contribué au développement de l'alchimie. Nous retrouverons d'ailleurs ces mots d'asèm et d'électrum chez les Grecs et les Romains, et nous en préciserons le sens.

Lepsius signale encore l'argent parmi les huit substances employées à la préparation d'une matière sacrée à Edfou ; Plutarque cite aussi ce métal parmi les corps destinés à préparer un autre corps sacré.

Chez les Égyptiens et les Hébreux, l'argent servait de moyen d'échange, mais il n'était pas encore monnayé dans les premiers siècles. Il est probable cependant que les monnaies d'argent sont d'origine égyptienne, bien qu'Hérodote en attribue la première idée aux Lydiens. Tant que l'argent n'a pas été monnayé, on l'estimait au poids. Moïse, dit la Genèse, fit peser devant tout le peuple la somme d'argent destinée à l'achat d'un terrain de sépulture.

A partir du moment où les Égyptiens connurent l'argent monnayé, ils firent des lois sévères contre les faux monnayeurs. Diodore de Sicile rapporte qu'on leur coupait les deux mains.

Le musée du Louvre contient entre autres richesses quatre tablettes votives, couvertes d'inscriptions, qui ont été trouvées en 1854, sous l'une des pierres angulaires du palais du Sargon, en Chaldée, dans un coffret de pierre. Les inscriptions rappellent la date de la fondation de l'édifice (706 av. J.-C.) et fixent par conséquent nettement l'âge des tablettes.

L'une d'elles est en or et pèse 167 grammes, une autre est en argent, une troisième est formée d'un alliage de cuivre et d'étain (bronze), et la dernière est du carbonate de magnésie pur (1).

La lame d'argent est formée de métal pur; elle est un peu noircie à la surface. Son poids est de 435 grammes. Peut-être ces rapports de poids répondent-ils aux valeurs relatives des deux métaux. Quoi qu'il en soit, il est remarquable que la pureté du métal soit à peu près parfaite.

Les Phéniciens en s'emparant de l'Espagne y trouvèrent de nombreuses mines d'or et d'argent qui furent exploitées pendant bien des siècles et qui ne furent délaissées par les Espagnols que lors de la découverte du Nouveau-Monde.

Mais ces derniers faits nous amènent à une autre période plus récente, que nous appellerons la période gréco-romaine. Elle est caractérisée par l'influence des civilisations grecque et romaine, bien que nous ayons souvent encore dans son étude à reporter nos regards vers l'Égypte. Elle nous conduira jusqu'aux alchimistes du moyen âge.

PÉRIODE GRÉCO-ROMAINE.

Nous rencontrerons pendant cette période deux ordres de faits bien distincts. Les uns sont d'ordre chimique; ils sont relatifs au travail et à la purification des métaux, à leur extraction des mines; ils nous sont transmis par des auteurs dignes de foi tels que Strabon et Pline; les autres, d'ordre alchimique, nous sont révélés par les papyrus de Leide, les écrits de Zosime le Panopolitain, ceux du pseudo-Démocrite, et quelques manuscrits grecs. Ces derniers faits nous serviront naturellement de transition entre les idées mystiques des anciens Égyptiens et les théories alchimiques du moyen âge. Nous nous occuperons d'abord des données d'ordre chimique.

1° *Données chimiques* (2).

Strabon nous apprend qu'il y avait autrefois dans l'Attique des mines d'argent très riches. Il ajoute : « Elles sont délaissées aujourd'hui ; mais ceux qui font maintenant fondre les scories et les résidus qu'avaient laissés les anciens obtiennent une quantité notable d'argent, ce qui prouve qu'ils n'avaient pas une grande expérience du travail des fourneaux. »

D'après le même auteur, les minerais de la Nouvelle-Carthage, en Espagne, étaient exploités de la manière suivante : on broyait le minerai, puis on le lavait dans un courant d'eau, dans lequel on avait placé des cribles ou des tamis. On répétait cette opération cinq fois. Le résidu fondu avec du plomb donnait, après le départ de celui-ci, de l'argent pur. Les fourneaux dont on se servait avaient des cheminées très hautes, où venait s'attacher une espèce de suie provenant des minerais.

(1) Voy. Berthelot, *Collection des anciens alchimistes grecs*, p. 219.
(2) Empruntées principalement à l'*Histoire de la chimie*, de Hœfer.

Strabon ajoute encore : « L'argent coupellé et projeté dans l'eau se recouvre de bosselures irrégulières et prend le nom d'argent en grenaille. C'est ce que les Romains exprimaient par *argentum pustulatum*, argent en pustules, ce qui équivaut à *argent très pur.* »

Les Grecs et les Romains séparaient l'argent de l'or par un procédé qui rappelle celui qu'on employait pendant longtemps sous le nom de *cément royal*, et qui fut décrit par Macquer en 1778.

Strabon, parlant de l'exploitation des mines d'Espagne, dit que le minerai fournit, après une première action du feu, un mélange d'argent et d'or et qu'une nouvelle calcination détruit ou brûle l'argent, tandis que l'or reste pur.

Ces indications, un peu vagues, sont complétées par Pline, qui nous donne la description suivante : « On met avec le mélange d'or et d'argent, dans un vase de terre, deux parties de sel commun, trois parties de *misy* (sulfate de fer ou de cuivre), deux parties d'un autre sel, et une partie d'une pierre appelée schiste; on chauffe; l'or reste pur. » Dans cette réaction il devait se produire de l'acide chlorhydrique qui transformait l'argent en chlorure d'argent, et laissait l'or intact. Quant au résidu, il était rejeté comme sans valeur, le chlorure d'argent n'étant pas connu.

Ce procédé de purification des alliages d'or et d'argent est encore décrit dans un des papyrus de Leyde, comme nous le verrons plus loin.

Pline nous fournit encore beaucoup de détails sur l'exploitation des mines et la métallurgie.

« Le minerai d'argent, nous dit-il, ne s'annonce pas comme celui d'or par la couleur et l'aspect du métal. Sa mine est tantôt rousse, tantôt couleur de cendres. On ne peut griller cette mine qu'avec du plomb, ou avec une mine de plomb appelée galène qui accompagne souvent les mines d'argent.

« Dans cette opération, le plomb va au fond, et l'argent surnage, comme l'huile sur l'eau.

« On trouve des minerais d'argent dans presque toutes les provinces de l'empire romain ; l'Espagne en est surtout riche... »

Les Romains avaient remarqué que la galène est presque toujours argentifère, et qu'il y a avantage à lui faire subir un traitement spécial pour en retirer l'argent. Pline appelle *molybdène* (molybdœna) une galène argentifère.

Le même auteur nous donne aussi quelques détails sur l'exploitation des mines.

« Une mine d'argent met sur la voie d'une autre qui ordinairement n'est pas éloignée. Du reste, cette loi s'observe également pour les autres métaux et c'est probablement pour cela que les Grecs les ont appelés *métalla* (μετ'ἄλλα, les uns après les autres)...

« On les rencontre (les mines) dans un sol stérile et dans les montagnes.

« Autrefois, la fouille d'une mine d'argent était arrêtée dès qu'on avait rencontré une couche d'argile (*alumen*). Ajourd'hui on cesse de fouiller dès que sous la couche d'argile on trouve une veine de cuivre... Les exhalaisons des mines d'argent sont mortelles à tous les animaux, mais principalement aux chiens... Il en est de l'argent comme de l'or; plus ces métaux sont mous, plus ils sont beaux et purs. »

Les anciens savaient que l'or et l'argent ne se rencontraient que très rarement dans la nature à l'état de pureté, et que l'or natif contenait souvent un peu d'argent.

Le mot électrum (ἤλεκτρον) servait à désigner deux choses très différentes : l'électrum proprement dit ou ambre jaune ou succin, sorte de résine fossile qui s'*électrise* aisément par le frottement, puis un alliage d'or et d'argent. Pausanias nous dit à ce sujet qu' « il existe un autre électrum, qui est un alliage d'or et d'argent ». Il est d'ailleurs très difficile de comprendre pour quelles raisons ce même mot désignait deux substances aussi différentes.

Pline précise encore cette définition de l'électrum : « tout or est allié à l'argent ; la proportion seule varie ; c'est quelquefois la dixième, la neuvième, la huitième partie du poids. Lorsque la proportion d'argent est d'un cinquième, l'or perd son nom ; il s'appelle *électrum* ».

L'*airain de Corinthe* était un alliage artificiel contenant du cuivre, de l'or et de l'argent.

L'électrum a servi à la fabrication des monnaies en Asie Mineure (Lydie et villes d'Ionie), en Campanie et à Carthage. On prenait même le soin de faire subir à l'alliage une cémentation superficielle de manière à lui donner l'aspect de l'or pur.

Ces sortes de fraudes étaient alors très communes ; on connaît l'histoire d'Archimède et de la couronne du roi Hiéron. Cette couronne qui devait être en or était faite d'un alliage d'or et aucun moyen simple n'était alors connu pour déterminer les proportions des deux métaux, lorsque Archimède proposa d'en déterminer la densité et découvrit en même temps le principe qui porte son nom.

Les monnaies de l'antiquité grecque et romaine étant faites avec les alliages naturels, ou avec l'or et l'argent bruts ou natifs, aucune loi ne fixait leur titre, c'est-à-dire les proportions des métaux dans ces alliages. Les petites quantités d'or et de cuivre trouvées dans les monnaies d'argent de la République de Rome et du temps de Philippe de Macédoine sont donc purement accidentelles, de même que les petites quantités de cuivre ou d'argent trouvées dans certaines monnaies d'or.

En avançant dans l'histoire, on rencontre cependant peu à peu des lois spéciales destinées à fixer le titre des monnaies et toute une législation particulière dont le but était d'en assurer l'exécution. Nous ferons une étude de ces lois lorsque nous nous occuperons des alliages monétaires. D'ailleurs, à la fin de l'empire romain, elles ont été souvent remplacées par la volonté arbitraire des empereurs, qui, pour faire face à des besoins de dépenses toujours grandissants, se transformaient volontiers en faux monnayeurs.

Ainsi une monnaie d'argent de Décius, du poids de $3^{gr},758$, contient $1^{gr},490$ d'argent, $2^{gr},213$ de cuivre, et le reste, $0^{gr},055$, est formé d'or et d'étain qui s'y trouvent accidentellement.

Gallien et ses successeurs remplaçaient même les monnaies d'argent par des monnaies de bronze ou de cuivre étamé, simulant l'argent, tandis qu'ils prenaient la précaution de faire percevoir les revenus en monnaies d'or dont ils avaient eu soin de ne pas altérer le titre.

Du temps d'Hérodote (1) (cinquième siècle avant notre ère), l'or s'échangeait en Grèce contre seize fois son poids d'argent; c'est à peu près le rapport (15,5) adopté par notre loi monétaire du 28 mars 1803. Roswag (2) donne un rapport un peu différent, 12, vers 600 avant notre ère. Vers l'an 300, le rapport de l'or à l'argent n'était plus que 10. Sous Philippe II de Macédoine, le rapport était 12,5 (359-336 av. J.-C.). Pendant les périodes très anciennes de la vieille Égypte, ce rapport a quelquefois été très différent, ce qui tenait à ce que l'or était assez abondant en Égypte, tandis que l'argent qui venait exclusivement d'Asie était un métal relativement rare. Le papyrus de Boulaq nous dit notamment « cinq d'argent, ce qui fait trois d'or »; le rapport était donc 1,67. Un texte des lois de Manou indique que l'or valait aux Indes 2,5 fois son poids d'argent (3).

2° *Théories alchimiques.*

Pendant que les Grecs et les Romains se livraient à l'exploitation des mines d'argent et se proposaient d'en retirer le métal précieux que leur civilisation réclamait, pendant que le développement de leurs arts les amenait à faire les découvertes d'ordre chimique que nous venons de signaler, l'Égypte restait le centre de ces pratiques sacrées et mystérieuses qui ont peu à peu donné naissance à l'alchimie et dont nos alchimistes du moyen âge ont hérité. Ces pratiques ont persisté pendant des siècles, malgré les déceptions de ceux qui s'y livraient, et, si les découvertes de Lavoisier et de ses contemporains, en fondant définitivement la science chimique, ont montré le vide de leurs espérances irréalisables, on doit cependant reconnaître que nous devons beaucoup aux efforts persévérants des alchimistes. Pendant les vingt siècles qui nous séparent du commencement de la période gréco-romaine, nous rencontrons constamment ces doctrines et ces expériences alchimiques, auxquelles la chimie actuelle doit un grand nombre de ses résultats.

Pour tous les alchimistes, la *pierre philosophale* est une substance propre à changer les métaux vils en or et en argent, et à procurer ainsi immédiatement la richesse. Puis, comme la richesse est sans valeur si celui qui la possède ne peut en jouir, la pierre philosophale doit être accompagnée d'un élixir capable de guérir les maladies et de prolonger la vie au delà du terme ordinaire; c'est l'*élixir philosophal* ou la *panacée universelle*. Enfin, cette recherche du bonheur doit, pour être complète, s'étendre au delà de la vie terrestre; de là le besoin de s'identifier avec l'*âme du monde*, qui permet de trouver le bonheur au sein de la Divinité ou dans le commerce avec les Esprits. Ces trois buts à atteindre se retrouvent chez presque tous les alchimistes, bien qu'ils ne soient pas toujours bien distincts. L'ensemble de leurs doctrines et de leurs

(1) Hœfer, *Histoire de la chimie*, t. I, p. 120, en notes.
(2) *Les Métaux précieux*, tableau XIV.
(3) Voy. Cumenge et Fuchs, *loc. cit.*, p. 25. Remarquons que les poids des deux lames d'argent et d'or, provenant de l'antique Chaldée, dont nous avons parlé plus haut, sont : 435 grammes et 167 grammes; le rapport est 2,60. Peut-être exprime-t-il le rapport des valeurs des deux métaux.

recherches est constamment placé sous le patronage de la Divinité ; leur *art* est l'art *divin* ou *sacré;* leur *œuvre* est le *grand œuvre*, leurs formules sont toujours obscures et mystérieuses, les substances qu'ils emploient sont constamment dédiées à un dieu ou à un astre, leurs ouvrages mêmes sont souvent impersonnels et publiés sous le nom d'une divinité ou d'un personnage fabuleux.

Cette idée d'une transmutation possible des métaux vils en métaux précieux qui a passé peu à peu de l'Égypte aux peuples occidentaux n'est pas propre à l'Égypte. En Chine, le Peï-ouen-ym-fou attribue à Ko-hong, qui vivait de 222 à 277 de notre ère, l'idée de chercher la transmutation des métaux. Les alchimistes chinois cherchaient à changer l'étain en argent et l'argent en or.

Les documents que nous possédons sur l'alchimie avant le moyen âge sont peu nombreux. Ce sont d'abord quelques écrits des premiers siècles de notre ère qui nous signalent simplement l'existence de ces pratiques occultes; puis quelques traités d'alchimie, tels que celui de Zosime, qui vivait à la fin du troisième siècle, quelques manuscrits de la Bibliothèque nationale de Paris, les précieux papyrus dits de Leyde, qui ont été découverts à Thèbes et qui remontent probablement à la fin du troisième siècle; enfin quelques citations des auteurs contemporains. On pourrait encore y joindre le manuscrit de Venise, dit de Saint-Marc, qui est du onzième siècle, et fournit de nombreuses indications sur l'état de l'alchimie dans les siècles précédents.

La plupart de ces sources ont été étudiées avec soin et commentées par les divers auteurs que nous avons cités au début (1). Leur connaissance nous permet aujourd'hui de nous rendre exactement compte de la marche des idées. Notre rôle n'est pas ici de résumer ces travaux, mais seulement de leur emprunter ce qui intéresse particulièrement l'histoire de l'argent. Nous suivrons en général l'ordre des sources.

Le plus ancien des alchimistes grecs authentiques est Zosime le Panopolitain, qui, d'après Suidas, aurait composé vingt-huit livres sur l'alchimie. La plupart de ces ouvrages sont aujourd'hui perdus; cependant le manuscrit n° 2327 reproduit plusieurs de ses doctrines. Bien qu'il y ait eu plusieurs auteurs du nom de Zosime, on sait que celui dont nous parlons vivait vers la fin du troisième siècle ou au commencement du quatrième (2); il est cité par Georges le Syncelle et par Photius, polygraphes du huitième et du neuvième siècle; Suidas le désigne sous le nom de *philosophe d'Alexandrie;* la plupart des autres alchimistes en parlent comme d'un maître de l'art sacré.

Presque tous les livres de Zosime sont écrits dans un style tellement obscur que leur intelligence est difficile. Citons tout d'abord : les *Mémoires authentiques* de Zosime le Panopolitain, d'après le manuscrit n° 2327 :

« Sur l'eau divine. Voici le grand et divin mystère, la chose cherchée par excellence. C'est le tout. Deux natures, une seule essence; car l'une d'elles entraîne et dompte l'autre, c'est l'argent liquide (mercure), l'androgyne, qui est toujours en mouvement. C'est l'eau divine que tous ignorent. Sa nature est

(1) Voy. notamment *les Origines de l'alchimie*, de Berthelot, et la *Collection des alchimistes grecs*, du même auteur.

(2) D'après Cumenge et Fuchs, *loc. cit.*, p. 16, il vivait à la fin du deuxième siècle.

difficile à comprendre; car ce n'est ni un métal, ni de l'eau, ni un corps (métallique). On ne peut le dompter; c'est le tout dans le tout; il a vie et souffle. Celui qui entend ce mystère possède l'or et l'argent..... »

Dans le livre intitulé : *Livre de la Vertu, sur la composition des eaux* (1), que l'on nomme aussi le *Songe d'un alchimiste*, Zosime nous parle longuement de l'homme d'or, de l'homme d'argent, de l'homme d'airain, de l'homme de plomb et de l'homme de marbre.

Quelques-unes des allégories de ce livre peuvent être comprises plus clairement, par exemple le passage suivant :

« La lune est pure et divine, lorsque vous voyez le soleil briller à sa surface, » ce qui veut dire que la coupellation (purification de l'argent) présente le phénomène de l'*éclair*.

Un autre livre du même auteur est intitulé : *Écrit authentique de Zosime le Panopolitain, sur l'art sacré et divin de la fabrication de l'or et de l'argent.*

Dans ses ouvrages, Zosime parle déjà de la *leucosis* ou teinture en argent. Nous retrouverons ce mot dans d'autres textes pour exprimer la même idée.

D'après Zosime, les opérations de l'art sacré reposaient sur un certain nombre de données expérimentales exactes, dont l'interprétation seule était fausse.

Ainsi, une de ses expériences consistait à faire blanchir une lame de cuivre dans la vapeur d'arsenic. Ce phénomène, qui ne fournit qu'une imitation grossière de l'argent, a donné naissance à un grand nombre d'énigmes et d'allégories sur le moyen de transformer le cuivre en argent.

Une autre expérience consistait à calciner du plomb dans des coupelles faites avec des cendres ou des os pulvérisés. Le plomb se réduit en cendres et disparaît dans la substance de la coupelle ; à la fin de l'opération, il reste au fond de la coupelle un bouton d'argent pur. Le plomb ayant disparu sans que l'opérateur sache comment, quoi de plus naturel que de conclure qu'il s'était changé en argent ?

Il est très probable que les nombreux écrits attribués à Zosime n'étaient pas tous de cet auteur, même parmi ceux qui nous sont conservés dans les manuscrits de nos bibliothèques ; un grand nombre sont certainement postérieurs à son époque, quelque-uns même au septième siècle. D'autres appartiennent effectivement à l'œuvre de Zosime, mais ils ont été simplement copiés dans les ouvrages des auteurs qui l'ont précédé ou de ses contemporains. Telle qu'elle est, l'œuvre de Zosime, qui vient d'être publiée par Berthelot et Ruelle (2), est une collection extrêmement précieuse pour l'histoire de l'alchimie dans les premiers siècles de notre ère.

Le manuscrit 2327 cite encore plusieurs autres alchimistes qui auraient été contemporains de Zosime ou qui vivaient peu de temps après lui.

On y trouve le nom de Sextus Julius Africanus, un Syrien, contemporain de Zosime, celui de Synésius, qui était évêque de Ptolemaïs en Cyrénaïque, en 401, d'Olympiodore, philosophe néo-platonicien, qui vivait aussi au commencement du cinquième siècle à Alexandrie.

(1) Hœfer, *loc. cit.*, p. 264 ; traduit : *Traité sur la vertu et la composition des eaux.*
(2) *Collection des alchimistes grecs*, deuxième livraison (1888).

Synésius divise la science sacrée en deux parties : l'une a pour objet l'art de faire de l'or à l'aide d'une opération qui s'appelle ξάνθωσις (action de jaunir); l'autre, l'art de faire de l'argent à l'aide d'une opération qui porte le nom de λεύκωσις (action de blanchir) (1).

Olympiodore attribue l'argent à la lune, et l'électrum (alliage d'or et d'argent) à Jupiter. On connaît de lui un commentaire des œuvres de Zosime, d'Hermès et d'autres philosophes.

A côté de ces alchimistes gréco-égyptiens, dont l'existence n'est pas douteuse, nous trouvons dans les vieux manuscrits et dans les écrits d'un grand nombre d'alchimistes du moyen âge, les noms d'autres savants dont l'authenticité n'est pas certaine et dont les œuvres ne nous sont parvenues que par des citations de leurs successeurs. Nous nous bornerons à signaler le philosophe grec Démocrite ou plutôt le pseudo-Démocrite, et une alchimiste juive appelée Marie ou Marie la Juive.

L'alchimiste Démocrite, que l'on désigne souvent sous le nom de pseudo-Démocrite, n'a probablement jamais existé. Dans tous les cas, il n'a rien de commun avec le philosophe célèbre Démocrite, le fondateur de la doctrine atomistique, mort vers l'an 357 avant notre ère. Le pseudo-Démocrite est un Grec du Bas-Empire qui a pris le soin de se parer de ce nom illustre. Pour que l'illusion soit complète, il a soin de nous dire qu'il est d'Abdère, qu'il a voyagé en Égypte, qu'il a été initié aux mystères de Thèbes, de Memphis et d'Héliopolis. Ce genre de tromperie était alors tout à fait habituel parmi les philosophes de l'école d'Alexandrie. C'est ainsi que nous trouvons des ouvrages attribués à Homère, Hésiode, Platon, Aristote, Moïse et qui sont d'une époque bien postérieure.

Synésius, dont nous avons parlé précédemment, attribue au pseudo-Démocrite quatre livres : sur l'or, la lune (l'argent), les pierres et la pourpre. Au huitième siècle, Georges le Syncelle cite également ces quatre livres. On a de ui un petit traité intitulé *Physica et mystica* et un livre de « Démocrite à Leucippe » (2). On a retrouvé un grand nombre des recettes de cet alchimiste dans les papyrus de Leyde. Comme pour tous ses contemporains, l'*argyropie* est l'art de faire de l'argent, la *chrysopie* est l'art de faire de l'or ; il donne également de nombreux procédés pour la fabrication de l'asèm. Le traité *Physica et mystica* contient un chapitre spécial sur la fabrication de l'asèm ; un grand nombre de recettes sont indiquées, notamment :

Première recette. — On blanchit le cuivre par les composés volatils de l'arsenic.

Deuxième recette. — Le mercure sublimé est éteint avec de l'étain, du soufre et d'autres corps. On s'en sert pour blanchir les métaux, etc.

Évidemment, dans ces recettes le mot asèm désigne non pas l'argent, mais un certain nombre d'alliages ressemblant plus ou moins à ce métal.

Il est très probable que Démocrite était contemporain de Zosime (troisième siècle de notre ère).

(1) Voy. *Synésius à Dioscorus*, commentaire sur le livre de Démocrite (*Collection des alchimistes grecs*, première livraison, traduction, p. 60).

(2) Voy. *Collection des alchimistes grecs*, première livraison.

Un autre nom qui revient souvent dans les écrits alchimistes est celui de Marie la Juive. D'après Georges le Syncelle, elle aurait été initiée par Ostanès le Mède, dans le temple de Memphis, en même temps que le pseudo-Démocrite. Il est très probable que cette savante Juive n'a pas plus existé que le pseudo-Démocrite et que les écrits que l'on connaissait sous son nom ont été composés par un philosophe chrétien qui a signé Marie comme d'autres signaient Démocrite, Platon ou Moïse.

Quoi qu'il en soit, Marie la Juive distinguait comme ses contemporains deux opérations principales : « la *leucose* (action de blanchir), la *xanthose* (action de jaunir) », auxquelles elle ajoutait la *mélanose* (action de noircir) et l'*iose* (action de bleuir).

Elle donne deux procédés pour teindre en argent, par l'atténuation (dissolution) et par la coction.

Pour faire de l'or et de l'argent, elle indique la litharge (1), la terre de Samos, le sel de Cappadoce, le suc de figuier, les feuilles de laurier, de pêcher, le suc de chélidoine, les fleurs de primevère, la racine de rhubarbe, le safran.

On attribue à Marie la Juive l'invention du *bain-marie*.

Citons encore une indication donnée par Manilius, contemporain de Tibère, qui nous parle de l'art de *doubler* les objets d'or et d'argent. Il s'agit très probablement d'un procédé alchimique.

Enfin, Énée de Gaza, philosophe néo-platonicien du cinquième siècle, nous dit que les savants en l'art de la matière prennent de l'argent et de l'étain, en font disparaître l'apparence, colorent et changent la matière en or excellent.

Bien que les données précédentes soient assez positives et qu'on puisse assigner à ceux qui nous les fournissent une date assez précise, on peut s'étonner de ne pas les rencontrer plus nombreuses, et de constater que ces grandes écoles égyptiennes et grecques qui pendant dix siècles ont monopolisé les secrets et les pratiques de l'alchimie n'aient pas laissé des traces plus détaillées et plus nombreuses.

Les raisons de ce fait sont bien connues. La première tient à la préoccupation constante des chercheurs de ne pas divulguer leurs expériences et de les envelopper de mystères. Même dans les traités un peu étendus, les données mystiques inondent complètement le texte et son intelligence devient difficile. Cette tendance fut encore encouragée, lorsque, dans les derniers siècles, des persécutions furent dirigées contre les alchimistes.

Au début leurs écrits étaient attribués à des personnages divins (Hermès par exemple) pour en imposer aux crédules et faire croire à une inspiration surnaturelle; plus tard, ils étaient conservés sous des noms d'emprunt (Démocrite, Platon, etc.) pour permettre à leurs auteurs d'échapper aux persécutions.

En outre, l'histoire nous a conservé le souvenir de deux faits considérables

(1) Ce mot *litharge* (λιθάργυρος) signifie *pierre d'argent*. Ce nom n'a pas peu contribué à répandre les doctrines des alchimistes. Son symbole, dans les manuscrits grecs, est un Λ, initiale de λίθος, accompagné d'un croissant, symbole de l'argent, dont les pointes sont tournées de gauche à droite.

qui expliquent mieux encore la disparition presque complète des manuscrits gréco-égyptiens.

Vers l'an 290 de notre ère, Dioclétien fit brûler les vieux livres d'alchimie des Égyptiens sur la fabrication de l'or et de l'argent, « afin qu'ils ne pussent s'enrichir par cet art et en tirer la source de richesse qui leur permissent de se révolter contre les Romains ». Cependant cette destruction ne pouvait être complète; un grand nombre de manuscrits étaient conservés dans des tombeaux ou dans des momies; plusieurs ont donc dû échapper à la destruction systématique ordonnée par Dioclétien.

D'ailleurs, pendant le quatrième siècle, la science alchimique reparut de nouveau sur la terre égyptienne, et, à défaut de livres, les souvenirs permirent de reconstituer la plupart des doctrines, surtout dans la fameuse école d'Alexandrie. Il y eut ainsi, pendant plus d'un siècle, une nouvelle période scientifique en Égypte, et ce ne fut pas la moins féconde. Le Sérapéum de Memphis et le temple de Ptah étaient le centre de cette civilisation. Aussi la destruction de ces écoles fut-elle poursuivie avec acharnement par les chrétiens, et l'empereur Théodose ordonna de faire disparaître les temples et les bibliothèques. C'est ainsi que l'école d'Alexandrie fut anéantie.

On ignorait sans doute alors que la destruction d'un certain nombre de livres ne suffit pas pour faire disparaître les idées qu'ils renferment. Il y eut bien un temps d'arrêt dans la marche de la science à la suite de ces faits ; mais, peu à peu, les Arabes ont recueilli les anciennes doctrines et les ont promenées dans tout le monde civilisé, de sorte qu'au moyen âge on est surpris de rencontrer chez tous les peuples des alchimistes qui nous paraissent les héritiers directs des Égyptiens. C'est ainsi que la Bibliothèque nationale de Paris possède un certain nombre de manuscrits alchimiques dont l'analyse nous donnera une idée exacte des connaissances chimiques relatives à l'argent aux époques antérieures au moyen âge. C'est ainsi également que Venise possède le manuscrit dit de Saint-Marc, qui remonte au onzième siècle, et que d'autres villes, Florence, Milan, Vienne, Rome, Madrid, en conservent d'analogues, quoique généralement moins anciens.

D'ailleurs la destruction même de Dioclétien n'avait pas anéanti tous les manuscrits alchimiques de l'Égypte, antérieurs à l'année 290. L'habitude de conserver ces écrits dans des tombeaux a permis à plusieurs d'échapper non seulement à Dioclétien, mais aux accidents de tout genre pendant quinze siècles, et aux mutilations intéressées des fellahs marchands d'antiquités. On conserve à Leyde toute une série de manuscrits de ce genre, désignés sous le nom de *Papyrus de Leyde*. Ils remontent au troisième siècle pour la plupart et ont été découverts dans une momie à Thèbes. Trois d'entre eux, écrits en grec, les papyrus V, W et X sont relatifs à l'alchimie. Ce ne sont pas des traités scientifiques, mais seulement des carnets de quelque artisan faussaire ou de quelque magicien. Tels qu'ils sont, ils nous fournissent de très utiles indications (1).

Nous indiquerons successivement les quelques données alchimiques relatives

(1) Voy. *Collection des alchimistes grecs*, première livraison. Introduction.

à l'argent et à sa fabrication que l'on rencontre soit dans ces trois papyrus grecs alchimiques de Leyde, soit dans les manuscrits grecs de la Bibliothèque nationale de Paris, soit enfin dans le manuscrit de Saint-Marc.

Papyrus grecs de Leyde. — Les papyrus grecs alchimiques de Leyde sont des manuscrits thébains du troisième siècle. Trois d'entre eux, désignés par les lettres V, W et X, sont relatifs à l'alchimie.

Le papyrus V contient la description du procédé pour affiner l'or ("Ιωσις χρυσοῦ) qui ressemble à la méthode dite au *cément royal* décrite par Macquer en 1778.

C'est surtout dans le papyrus X que nous rencontrons des recettes alchimiques relatives à l'or, à l'argent et à l'asèm. L'auteur nous parle de l'argent, de sa purification, du décapage des objets d'argent, de la dorure, de la docimasie de l'or et de l'argent, des essais d'argent, de la coloration en argent, de l'art de faire l'*asemon*, c'est-à-dire l'argent, ou plutôt l'électrum, alliage d'or et d'argent désigné par le mot égyptien *asèm*. Il distingue la teinture en argent, ou en asèm, faite à chaud, et la teinture faite à froid.

Ce papyrus X donne à l'argent le signe de la lune, ☾, signe que nous retrouverons d'ailleurs dans d'autres manuscrits moins anciens.

Il comprend quatre-ving-dix articles sur les métaux. Voici d'ailleurs les recettes qui se rapportent plus particulièrement à l'argent:

3° *Purification de l'étain que l'on jette dans le mélange de l'asèm.* — On recommande de mêler quatre parties d'argent et trois d'étain ; le produit est alors semblable à l'argent.

Le mot asèm désignait alors divers alliages destinés à imiter l'or et l'argent, tandis que l'asèm naturel (alliage d'or et d'argent) était appelé électrum.

On revient sur des procédés semblables dans plusieurs des articles suivants :

26° *Purification de l'argent.* — Prenez une partie d'argent et un poids égal de plomb ; mettez dans un fourneau, maintenez fondu jusqu'à ce que tout le plomb ait été consumé ; répétez l'opération jusqu'à ce qu'il devienne brillant. C'est évidemment la coupellation. Strabon déjà la signale comme une opération courante destinée à purifier l'argent.

27° *Coloration des objets de cuivre en argent.* — Au moyen d'un amalgame d'étain.

41° *Fabrication de l'asèm.* — Prenez deux parties d'argent, trois parties d'étain purifié, cuivre.... drachmes ; fondez, puis enlevez et décapez ; mettez en œuvre comme pour les ouvrages d'argent de premier ordre.

44° *Essai de l'argent.* — Chauffez de l'argent, ou fondez-le ; s'il reste blanc brillant, il est pur et non fraudé ; s'il paraît noir, il contient du plomb ; s'il paraît dur et jaune, il contient du cuivre. — Pline nous donne une recette analogue.

48° *Décapage des objets d'argent.* — Nettoyez avec de la laine de mouton, après avoir trempé dans de la saumure piquante ; puis décapez avec de l'eau douce, et faites emploi.

49° et 51° *Dorure de l'argent.* — Recettes assez obscures.

57° *Dorure de l'argent.* — Pour dorer l'argent d'une manière durable. On emploie l'amalgame d'or.

66° *Décapage de l'argent.* — Employez l'alun humide.

90° *Comment on dilue l'asèm.*

On donne en outre beaucoup d'autres recettes pour écrire en lettres d'or ou d'argent, et pour fabriquer des alliages (asèm) plus ou moins semblables à l'or ou à l'argent.

Manuscrits de la Bibliothèque nationale. — A côté des papyrus de Leyde, nous devons mentionner les manuscrits du moyen âge conservés dans les grandes bibliothèques européennes, notamment ceux de la Bibliothèque nationale de Paris.

Les plus anciens ont été copiés au treizième siècle ; d'autres sont du quinzième, du seizième et même du dix-septième siècle ; ils sont écrits en grec. Mais les faits qu'ils relatent sont pour la plupart bien antérieurs à ces époques. Les deux principaux portent les numéros 2327 et 2249.

Les manuscrits 2250 et 2327 renferment une liste des sept métaux et des sept planètes qui leur correspondent :

Saturne.	Plomb, litharge, mélite, agate et autres semblables.
Jupiter..	Étain, corail, toute pierre blanche, sandaraque (orpiment), soufre.
Mars...	Fer, aimant, pyrites.
Soleil...	Or, charbon, hyacinthe, diamant, saphir.
Vénus...	Cuivre, perle, onyx, améthyste, naphte, poix, sucre, asphalte, miel, sel ammoniac, myrrhe.
Mercure.	Vif-argent, émeraude, jaspe, chrysolithe, succin, encens, mastic.
Lune....	Argent, verre, antimoine, terre blanche.

La plupart de ces manuscrits donnent en même temps les signes de ces substances, signes ou symboles qui appartiennent en même temps aux planètes auxquelles elles sont consacrées. Le signe ☾ est constamment attribué à l'argent (ἄργυρος).

Le manuscrit 2325, qui est le plus ancien de tous, donne une autre liste, un peu différente ; l'argent y est toujours cité avec le signe de la lune. L'asèm ou électrum, alliage d'or et d'argent, y est considéré comme un métal particulier et est consacré à Jupiter. Ce n'est que plus tard que l'électrum est confondu avec l'argent sous le même signe, et que l'étain est alors consacré à Jupiter. Ce changement paraît remonter au sixième siècle.

Les autres manuscrits, 2326, 2329, 2251, 2252 et 2275 ne renferment rien de caractéristique qui n'existe déjà dans les précédents. Il en est de même des manuscrits des autres bibliothèques européennes, à l'exception du suivant.

Manuscrit de Saint-Marc. — C'est un très ancien manuscrit, conservé à Venise, et qui a été écrit vers le onzième siècle, peut-être à la fin du dixième.

On y trouve, comme dans beaucoup d'autres manuscrits du même genre, les traités du pseudo-Démocrite, de Zosime, de Stephanus, d'Olympiodore, de Synesius. L'argent y est toujours désigné par le signe de la lune, tandis que

l'électrum a le symbole de Jupiter, et quelquefois un signe spécial complexe, dérivé de ceux de l'or et de l'argent.

On y rencontre aussi un grand nombre de recettes concernant l'art de teindre en argent et la préparation de l'asèm (asemon) ou électrum.

La fabrication de ces substances ressemblant plus ou moins à l'or et à l'argent, de même que la teinture en or et en argent, ont toujours occupé une très grande place dans les préoccupations des anciens alchimistes égyptiens; on retrouve constamment aussi ces opérations dans nos manuscrits. Dans son étude des *Origines de l'alchimie* à laquelle nous avons emprunté presque tous les détails qui précèdent, Berthelot signale (p. 237) un fait qui prouve combien ces idées sont vivaces : en faisant des fouilles en Égypte, au voisinage de Siout, dans le but de découvrir des traces des anciens laboratoires alchimiques, on mit au jour une ancienne chambre ayant servi de laboratoire et contenant quelques objets. « Dans un coin de la chambre, on aperçut une terre grasse et noirâtre que les assistants s'empressèrent d'emporter, disant qu'ils allaient s'en servir pour blanchir le cuivre : en d'autres termes, ils la regardaient comme de la poudre de propection, susceptible de changer le cuivre en argent. »

PÉRIODE DU MOYEN AGE.

Ici, il deviendrait difficile de maintenir la distinction entre les données chimiques et les données alchimiques. En effet, la plupart des alchimistes contribuent par leurs travaux à amasser des documents positifs et même un grand nombre d'entre eux expriment des doutes sur la transmutation des métaux et cherchent à la raisonner. Ce sont déjà des chimistes, obligés encore à avancer sans guide, un peu au hasard, parce que les lois fondamentales font défaut, mais commençant déjà à augmenter par leurs travaux le nombre de ces faits dont l'accumulation a fini par produire la science actuelle.

Geber.—Parmi les alchimistes arabes qui forment le trait d'union entre l'antiquité et le moyen âge, Geber ou Yeber doit être cité au premier rang. C'est le plus ancien, et c'est le maître de tous. Il vivait au huitième siècle.

D'après Geber, la matière de l'art réside dans l'étude des substances telles que le soufre, l'argent, la tutie, la magnésie, la marcassite, le sel ammoniac.

Il affirme que le plomb peut être facilement changé en argent, de même que l'étain, à condition qu'on leur enlève leurs propriétés spéciales.

Dans sa *Summa collectionis complementi secretorum naturæ*, Geber nous dit que « l'argent est un métal d'un blanc pur, sonore, malléable, fusible, et résistant à l'épreuve du *cineritium* (coupellation). Alliée à l'or, la coupellation ne le sépare pas; il faut un artifice pour l'en séparer. Exposé au contact des vapeurs acides et du sel ammoniac, il prend une belle couleur violette. Son minerai n'est pas aussi pur que celui de l'or, car il est ordinairement mêlé de beaucoup d'autres substances....... Le plomb se transforme facilement en argent....... L'étain s'allie avec l'or et avec l'argent. »

Plus loin, il décrit la coupellation. Voici, dit-il, le mode d'opération :

« Que l'on prenne des cendres passées au crible, ou de la chaux, ou de la poudre faite avec des os d'animaux brûlés, ou un mélange de tout cela, ou d'autres choses semblables. Il faudra ensuite les humecter avec de l'eau, les pétrir et les façonner avec la main, de manière à en faire une couche compacte et solide. Au milieu de cette couche, on fera une fossette arrondie et solide, au fond de laquelle on répandra une certaine quantité de verre pilé. Enfin on fera dessécher le tout. La dessiccation étant achevée, on placera dans la fossette l'objet que l'on veut soumettre à l'épreuve, et on allumera un bon feu de charbon. On soufflera sur la surface du corps que l'on examine, jusqu'à ce qu'il entre en fusion. Le corps étant fondu, on y jettera du plomb par parcelles, et on donnera un bon coup de feu. Et lorsqu'on verra le corps s'agiter et se mouvoir vivement, c'est un signe qu'il n'est pas pur. Attendez alors jusqu'à ce que tout le plomb ait disparu. Si le plomb a disparu et que ce mouvement n'ait pas cessé, ce sera un indice que le corps n'est pas encore purifié. Alors il faudra de nouveau y projeter du plomb et souffler à la surface, jusqu'à ce que tout le plomb soit séparé. On continuera ainsi à projeter du plomb et à souffler, jusqu'à ce que la masse reste tranquille et qu'elle apparaisse pure et resplendissante à la surface. Dès que cela a lieu, on éteindra le feu, car l'œuvre est alors parfaitement terminée. En projetant du verre sur la masse que l'on soumet à l'épreuve, on remarque que l'opération réussit mieux; car le verre enlève les impuretés.

« A la place du verre, on pourra employer du sel ou du borax, ou quelque alun. On pourra également faire l'épreuve du *cineritium* dans un creuset de terre, en soufflant tout autour et sur la surface, comme nous l'avons indiqué.

« Le cuivre se sépare de l'alliage un peu plus lentement que le plomb, mais il est plus facilement enlevé que l'étain. Le fer ne se prête pas à la fusion....... Il existe deux corps qui résistent à l'épreuve de la perfection, à savoir l'or et l'argent, à cause de leur solide composition, qui résulte d'un bon mélange et d'une substance pure (1). »

Dans un autre ouvrage, l'*Alchimia Geberi*, le même alchimiste indique plusieurs découvertes d'une grande importance, celles de l'eau-forte, de l'eau régale, de la pierre infernale, du sublimé corrosif, du précipité rouge (*per se*), du foie de soufre.

« *Pierre infernale*. — Dissolvez d'abord l'argent dans l'eau-forte; faites ensuite bouillir la liqueur dans un matras à long col non bouché, de manière à en chasser un tiers; enfin laissez refroidir le tout. Vous verrez se produire de petites pierres fusibles, transparentes comme des cristaux. »

Sans nous arrêter aux autres alchimistes arabes qui pour la plupart ne font que répéter les recettes de Geber, arrivons immédiatement au treizième siècle.

Albert le Grand (né en 1193, mort en 1280). — C'est un des maîtres de la science au moyen âge; il aurait écrit vingt et un volumes in-folio.

Dans ses ouvrages il admet la possibilité de faire de l'or et de l'argent au moyen des autres métaux.

(1) Traduction de Hœfer, *Histoire de la chimie*, t. I, p. 336. — La plupart des détails qui suivent sont empruntés à cet ouvrage.

Dans le *De rebus metallicis et mineralibus*, il décrit la coupellation de l'or et de l'argent :

« L'argent, dit-il, est purifié dans le feu par le moyen du plomb; les impuretés se séparent pendant la combustion. »

« Le cuivre blanchi par l'arsenic n'est pas de l'argent véritable, car, chauffé, il dégage l'arsenic et reprend son aspect primitif....... Le soufre noircit l'argent. »

Dans le *Compositum de compositis*, nous trouvons les phrases suivantes :

« L'argent peut être facilement transformé en or; pour cela, il n'y a qu'à en changer la couleur et le poids....... Il y a quatre esprits métalliques, le mercure, le soufre, l'orpiment et le sel ammoniac, qui tous peuvent servir à teindre les métaux en rouge (or) ou en blanc (argent). C'est avec ces quatre esprits que l'on prépare la teinture appeler en arabe *élixir* et en latin *fermentum*, employée à opérer la transmutation des métaux en or et en argent..... L'eau *prime* (acide nitrique) dissout l'argent, sépare l'or de l'argent..... L'argent dissous dans cette eau *prime* communique à la peau une couleur noire qui s'enlève très difficilement. »

Roger Bacon (né en 1214, mort en 1292). — Il admettait aussi un élixir rouge pour jaunir les métaux (teinture en or) et un autre élixir pour les blanchir (teinture en argent).

Cependant, dans son *Speculum secretorum*, il reconnaît l'impossibilité de la transmutation :

« Vouloir transformer une espèce en une autre, faire de l'argent avec du plomb, de l'or avec du cuivre, c'est aussi absurde que de prétendre créer quelque chose avec rien. »

Saint Thomas d'Aquin (né en 1225, mort en 1274). — « Si vous projetez de l'arsenic blanc sublimé sur du cuivre, vous verrez celui-ci blanchir, et si vous y ajoutez moitié d'argent pur, vous aurez tout le cuivre changé en argent véritable. »

Arnaud de Villeneuve (né vers 1250, mort au commencement du quatorzième siècle).— Dans son *Rosarius philosophorum*, il donne la préparation de l'*élixir :* « Prenez trois parties de limaille d'argent pur, triturez-la avec une fois autant de mercure, jusqu'à ce qu'il en résulte une masse pâteuse comme du beurre; faites-la digérer dans un mélange de vinaigre et de sel commun, et soumettez le tout à la distillation. »

Dans le *Flos florum :* « La lune (argent) est intermédiaire entre le mercure et les autres métaux, comme l'âme du monde est intermédiaire entre l'esprit et le corps. »

Nicolas Flamel (mort en 1418). — Cet auteur nous raconte qu'il opéra pour la première fois la transmutation du mercure en argent, en 1382 :

« La première fois que je fis la projection, ce fust sur du mercure, dont je convertis demy livre ou environ en pur argent, meilleur que celuy de la minière,

comme j'ai essayé et fait essayer par plusieurs fois. Ce fust le 17 de janvier, un lundy, environ midy, en ma maison, présente Perrenelle (sa femme) seule, l'an de la restitution de l'humain lignage 1382. »

Eck de Sulzbach (quinzième siècle). — Il donne, dans la *Clef des philosophes*, la première description de l'*arbre de Diane :*

« Dissolvez une partie d'argent dans deux parties d'eau-forte. Prenez ensuite huit parties de mercure et quatre ou six parties d'eau-forte; mettez ce mélange dans la dissolution d'argent, et laissez le tout reposer dans un bain de cendres, froid ou chauffé très légèrement. Vous remarquerez des choses merveilleuses : vous verrez se produire des végétations délectables, des monticules et des arbustes. »

Basile Valentin (quinzième siècle). — Dans un de ses ouvrages, on trouve un procédé employé pour faire de l'argent et de l'or :

« Vous calcinerez un mélange de limaille d'étain et de chaux vive pendant une journée; vous obtiendrez, après avoir enlevé la chaux, une poudre qui, étant fondue avec du plomb, vous donnera de l'argent et de l'or en quantité suffisante pour vous mettre à même de vivre dans l'aisance. Après avoir calciné du plomb et de l'étain avec du sel commun, vous ajouterez au mélange qui reste un peu d'huile de vitriol, de manière à en faire une masse pâteuse qu'il faut conserver dans un vase bien luté et chauffer sur un bain de sable pendant huit jours et huit nuits. C'est ainsi qu'un quintal de plomb peut donner sept marcs et demi d'argent fin. »

Pendant les quatorzième et quinzième siècles, la fabrication des monnaies fut réglementée par des ordonnances spéciales. Celle de Philippe de Valois, de 1343, parle en termes très précis de la coupellation et des précautions que doivent prendre les essayeurs pour obtenir dans cette opération le titre exact de l'alliage d'argent.

Au seizième siècle, nous rencontrons le nom de Paracelse, le chef des médecins chimistes de cette époque et plusieurs de ses disciples. L'un d'eux, Oswald Croll, connaissait la préparation du chlorure d'argent (*luna cornea*) par précipitation d'une dissolution d'argent dans l'eau-forte par le sel marin.

Nous devons aussi citer, parmi les contemporains de Paracelse, le grand métallurgiste de ce temps, Agricola (1494-1555). On lui doit un grand nombre d'ouvrages. Son traité *De re metallica* donne encore la description détaillée de la coupellation et signale l'emploi de l'eau-forte pour séparer l'argent de l'or. Il indique aussi le vitriol vert (sulfate de fer) ou l'huile de vitriol (acide sulfurique), puis le soufre ou l'antimoine, pour le même usage.

Le Traité d'Agricola, intitulé : *De veteribus et novis Metallis*, nous donne de très nombreux détails sur l'exploitation des mines, leur histoire et la nature des minéraux.

Pendant la même période, l'Italien Biringuccio décrit les procédés d'affinage de l'or et donne des détails très précis sur la méthode dite d'*inquartation* qui

est encore employée aujourd'hui, tandis que l'Espagnol Perez de Vargas s'occupe de la gravure sur métaux (argent, cuivre, fer, etc.) au moyen d'une couche de cire et d'eau-forte.

Les alchimistes étaient assez nombreux au seizième siècle; l'un d'eux, Zécaire, né en 1510, rend compte d'expériences dans lesquelles l'argent en limaille chauffé avec du cinabre donnait un poids considérable d'argent. Cependant les insuccès de la plupart d'entre eux ne pouvaient rester secrets, et un grand nombre des savants que nous venons de citer émettent des doutes, dans leurs ouvrages, sur la réalité de la transmutation. Dans son *Traité des métaux*, Bernard Palissy nous montre, notamment, que l'or et l'argent des alchimistes ne sont pas véritables, car ils ne résistent pas à l'épreuve de la coupellation. A mesure que le nombre des observations positives augmentait, les doutes s'accentuaient davantage, et dans les deux siècles suivants les prétentions des alchimistes ne résistent plus à une discussion sérieuse.

Mais en même temps que les découvertes qui s'accumulaient enrichissaient la science naissante, leur connaissance se répandait et elles étaient quelquefois exploitées dans un but peu louable. C'est ce que nous indique une ordonnance de Charles IX, de 1561, qui défend de *laver* les pièces d'argent à l'eau-forte. Il paraît que ce procédé était employé pour enlever frauduleusement aux monnaies un peu du métal précieux.

Pendant le dix-septième siècle, nous rencontrerons un grand nombre de savants qui ajoutent à la science des découvertes importantes.

Van Helmont (né en 1577) combat les idées des alchimistes qui prétendaient que l'argent dissous dans l'eau-forte est détruit; d'après lui, il n'est aucunement altéré dans son essence et se retrouve tout entier dans la dissolution.

Les ouvrages de Robert Boyle (né en 1626) nous fournissent un grand nombre de détails :

Il nous indique, notamment, une poudre pour argenter sans le moyen du mercure : « Faire un mélange de parties égales de sel commun, de cristaux d'argent dissous dans l'eau-forte (nitrate d'argent) et de chaux ou tartre calciné. On frotte avec cette poudre le cuivre et le laiton préalablement décapés par un acide. » Cette composition est encore employée aujourd'hui.

Il signale le changement de couleur du chlorure d'argent à la lumière, mais il attribue ce phénomène à l'action de l'air.

Il remarque que le précipité blanc (de chlorure d'argent) obtenu par le sel marin ajouté à une dissolution d'azotate d'argent dans l'eau-forte pèse plus que l'argent et constate que l'apparition de ce précipité est une réaction très sensible du sel; d'après cet auteur, la dissolution d'argent dans l'eau-forte produit un nuage blanc très marqué dans 3000 grains d'eau distillée tenant en dissolution 1 grain (1) de sel commun sec. Il propose l'emploi de cette dissolution pour doser le sel commun contenu dans les eaux de la mer.

Boyle a déterminé la densité d'un grand nombre de corps et trouve pour l'argent 11,091, celle de l'eau étant prise pour unité (sans indication de température).

(1) 1 grain vaut 5 centigrammes environ.

Il prépare le sulfhydrate d'ammoniaque (liqueur fumante de Boyle) et montre que ce réactif précipite les sels de plomb et les sels d'argent.

Cependant les idées alchimiques se retrouvent en plusieurs endroits dans ses ouvrages; il nous affirme, par exemple, avoir fait de l'argent avec un peu d'or, du cuivre et de l'acide chlorhydrique extrait du beurre d'antimoine. Il est probable que l'argent qu'il obtenait dans ces préparations provenait de l'or ou peut-être de l'antimoine qu'il employait.

Glauber (né en 1604) s'occupe, lui aussi, de l'azotate d'argent. D'après lui, la dissolution d'argent dans l'eau-forte teint en noir les matières organiques telles que les plumes, les fourrures, le bois. Cette dissolution est d'abord précipitée par l'ammoniaque, et le précipité est soluble dans un excès de réactif.

Kunckel (né en 1630) nous donne un moyen de préparer l'argent parfaitement pur : « Une dissolution d'argent dans l'eau-forte est précipitée par le sel commun; le précipité blanc est ensuite mélangé avec de la potasse et calciné dans un creuset. »

Autre recette, du même auteur, pour constater la pureté de l'eau-forte : on la traite par l'argent; si l'eau-forte est pure, le liquide reste limpide et transparent; si elle est impure, il se trouble et laisse déposer une *chaux blanche*.

Il signale encore l'emploi de l'huile de vitriol (acide sulfurique) pour séparer l'argent de l'or :

« L'huile de vitriol dissout l'argent, mais seulement en faisant bouillir la liqueur. Cette même huile de vitriol ne dissout pas l'or, qui peut être, par là, séparé de l'argent. »

Glaser, démonstrateur de chimie au jardin du Roi, a publié, en 1663, un *Traité de chimie* où il décrit en ces termes la préparation de la *pierre infernale* : « Après avoir fait cristalliser la dissolution d'argent dans l'eau-forte, mettez ce sel dans un bon creuset d'Allemagne un peu grand, à cause que la matière, en bouillant, au commencement, s'enfle, et pourrait verser et s'en perdre; mettez votre creuset sur petit feu, jusqu'à ce que les ébullitions soient passées, que votre matière s'abaisse au fond; et environ ce temps-là vous augmenterez un peu le feu, et vous verrez votre matière comme de l'huile au fond du creuset, laquelle vous verserez dans une lingotière bien nette et un peu chauffée auparavant, et vous la trouverez dure comme pierre, laquelle vous garderez dans une boîte pour vos usages. »

Au dix-huitième siècle, les savants se débarrassent de plus en plus des anciens préjugés et s'attachent à développer la chimie expérimentale. Ceux qui s'occupent de l'argent, de ses combinaisons et des essais d'argent deviennent tellement nombreux, qu'il est impossible de les citer tous. Donnons seulement quelques noms :

Margraff (1709-1780). — Nous lui devons une « Manière aisée de dissoudre l'argent dans les acides végétaux » et un « Moyen de faire la réduction de l'argent corné (chlorure d'argent) sans perte ».

Scheffer (contemporain du précédent). — On lui doit des études sur l'affinage de l'or et de l'argent.

Scheele (1742-1786). — Il remarque que le chlorure d'argent noircit à la lumière et qu'une feuille de papier imprégnée de ce sel étant exposée dans les

diverses régions du spectre solaire, on la voit noircir bien plus rapidement dans la région violette (*Traité de l'air et du feu*).

Mais nous touchons à l'époque de Lavoisier ; à partir de ce moment, les découvertes se succèdent si rapidement, qu'on ne saurait leur conserver leur ordre chronologique sans faire double emploi avec les chapitres suivants.

APPENDICE.

HISTOIRE DE LA MÉTALLURGIE ET DES MINES D'ARGENT DEPUIS LE MOYEN AGE.

Nous avons indiqué plus haut les documents qui nous sont parvenus sur l'exploitation des mines et la métallurgie pendant la période gréco-romaine et les siècles antérieurs. Puis, à partir du moyen âge, nous avons dû examiner à part les données chimiques et alchimiques très nombreuses que nous connaissons, et nous avons dû réserver l'étude de la métallurgie. Nous donnerons ici quelques indications sur l'exploitation des mines d'argent et la métallurgie de ce métal depuis le moyen âge (1).

On trouve, dans l'histoire des évêques de Toul, que, vers l'an 975, Gérard XXXIV concéda plusieurs biens à l'église de Saint-Diez, en se réservant le droit du dixième sur les mines d'argent. Les évêques de Toul s'étaient fait concéder par les empereurs le droit de battre monnaie et de percevoir les régales des mines de leur diocèse.

Bertrand Hélie, dans son *Histoire des comtes de Foix*, parle d'innombrables mines de plomb et d'argent qui se rencontrent dans ce comté.

En Allemagne, l'empereur Frédéric Ier concéda, en 1158, à l'archevêque de Trèves le droit de prélever des impôts sur les mines d'argent d'Ems, daus le comté de Nassau.

Henri VI fit une concession semblable des mines d'argent de Minden au bénéfice de l'évêque de ce diocèse.

La chronique d'Anselme (en l'année 1094) cite les mines d'argent de Wetzenloch. D'autres textes nous montrent que l'exploitation des mines d'argent était très active en Allemagne et en Autriche aux douzième et treizième siècles.

Pendant cette période, on découvre les mines d'argent de Kuttenberg, et on exploite avec profit celles de Saxe, de la Hongrie, du Harz. Celles de Misnie étaient florissantes.

Les rois d'Angleterre soumettent les mines d'argent et d'étain à des règlements spéciaux.

Les mines d'argent et de plomb du Lyonnais sont concédées à Jacques Cœur en 1457 (Poncin, Côme, Saint-Pierre-le-Palu et Tarare).

Les mines de Markirch, sur les frontières de l'Alsace et de la Lorraine, sont signalées pour leur richesse par Basile Valentin.

Au Harz, on employait, au commencement du quinzième siècle, l'eau-forte pour séparer industriellement l'or de l'argent. Au milieu du quinzième siècle,

(1) Presque toutes ees données sont empruntées à l'*Histoire de la chimie*, de Hœfer, t. I et II, *passim*.

on exploitait les mines de cuivre et d'argent de Joachimsthal et de Trautenau.

A la même époque, l'or et l'argent abondaient, d'après Vasco de Gama, sur les marchés de Calcutta.

Au commencement du seizième siècle, le métallurgiste Agricola nous donne de nombreux détails sur les mines allemandes, dans son traité : *De veteribus et novis metallis*.

« Les mines d'argent de la Bohême, nous dit Agricola, sont connues de tout le monde ; la Saxe occupe le deuxième rang ; la Misnie et l'Erzgebirge abondent en mines d'argent, de plomb et de fer.

« Les comtes de Mansfeld ont réalisé de grands bénéfices par les travaux métallurgiques exécutés sur leur territoire. Les comtes de Schlenz se sont aussi considérablement enrichis par l'exploitation des mines d'argent de leur contrée...

« Voici comment fut découverte, d'après la légende du pays, la célèbre mine de Ramelsberg, près de Goslar : Un gentilhomme, dont le nom n'a pas été conservé, alla un jour se promener à cheval. Arrivé sur une montagne, il attacha son cheval à une branche de chêne. Cet animal, dont le nom a été conservé (il s'appelait Ramel), avait, en frappant du pied le sol, mis à nu une matière brillante, qui fut reconnue pour être du plomb contenant de l'argent. Ce fut là l'origine des mines de Ramelsberg (montagne de Ramel)... Les mines de Freyberg furent découvertes par des charretiers qui conduisaient du sel de Halle en Bohême, en passant par la Saxe. Ils rencontrèrent sur leur route des pierres qui ressemblaient en tous points à celles qu'ils avaient vues à Goslar. L'essai constata que ces pierres étaient des galènes argentifères, dont l'exploitation active devait, quelque temps après, fortement contribuer non seulement à la prospérité de la ville de Freyberg, qui n'était auparavant qu'un misérable village, mais encore à l'opulence de toute la contrée environnante. »

Ces mines de Freyberg produisaient annuellement, au seizième siècle, de 300 à 400 000 francs d'argent de notre monnaie.

Les mines d'argent d'Aberthame, près de Joachimsthal, dans lesquelles Agricola avait engagé des fonds, avaient été découvertes par un paysan ; un arbre déraciné par le vent dans une forêt l'avait mis sur la voie.

A la même époque, un grand nombre d'autres mines d'argent étaient exploitées en Allemagne, en Bohême, en Saxe, en Hongrie, en Alsace, en Lorraine.

En France, en 1524, on découvrit, près de Langres, un filon de minerai d'or et d'argent.

En même temps, un événement capital venait de se produire : l'Amérique, nouvellement découverte, montrait à chaque pas, aux explorateurs, des mines à fleur de terre et, sur certains points, une exploitation déjà très active.

Les Mexicains envoyèrent à Fernand Cortez, en 1519, des présents dont plusieurs étaient des objets d'or et d'argent, notamment deux roues de la dimension des roues de voiture, dont l'une représentait le soleil et était en or, et l'autre en argent représentant la lune (1).

(1) Nous retrouvons ici, de l'autre côté du monde, cette double consécration de l'or au soleil et de l'argent à la lune, que l'on signale constamment dans les anciens manuscrits égyptiens et grecs.

Au Pérou, les Espagnols trouvèrent des palais brillamment décorés avec des objets d'or et d'argent.

Les mines de Potosi furent découvertes au commencement du seizième siècle, par l'Indien Gualpa, qui, en courant un jour dans les montagnes, à la poursuite d'un gibier, arracha, en voulant se soutenir, un arbrisseau dont les racines étaient recouvertes d'un minerai brillant qui fut reconnu pour de l'argent. Ces mines furent déclarées ouvertes le 21 avril 1545. Voici les détails que nous donne Hœfer sur l'exploitation primitive de ces mines (1) :

« Le procédé d'extraction et d'affinage de l'argent consistait à calciner le minerai dans de petits fourneaux construits sur les côtés des montagnes exposés au vent : ces fourneaux s'appelaient *gayras*. Le minerai était fondu avec une matière métallique, nommée par les Indiens *soroche*, et qui, d'après ce qu'en dit Acosta, n'était autre chose que du plomb. C'était donc la coupellation qu'employaient les Indiens pour affiner l'argent.

« Un quintal de minerai riche donnait d'ordinaire 30, 40 et même 50 *pesi* d'argent. Le minerai pauvre ne rendait environ que 6 *pesi*. Il y avait à Potosi une grande quantité de ces minerais pauvres, dont on ne faisait aucun cas, et que l'on continuait à rejeter avec les scories, jusqu'au moment où l'on eut adopté le *procédé par amalgamation* qui avait été employé au Mexique dès l'année 1566.

« Acosta nous apprend que, pendant le gouvernement de don Francesco de Tolède, il arriva au Pérou un homme qui avait été longtemps au Mexique, et qui avait remarqué qu'on extrayait l'argent au moyen du mercure; c'était Pero Fernandez de Velasco. Il s'offrit à traiter, par le même procédé, les mines du Potosi, ce qui eut lieu en 1571. Comme si tout devait contribuer à la prospérité de ces mines et à la réussite du nouveau procédé, on venait de découvrir les riches mines de cinabre de Guancavitlea; on pouvait donc se dispenser de faire venir le mercure de l'Espagne. Il s'en consommait chaque année environ 7000 quintaux dans les mines de Potosi. Acosta nous décrit le traitement :

« On pile le minerai de manière à le réduire en une poudre très fine, que l'on jette dans des espèces d'auges de cuivre. On y ajoute un dixième de sel commun, afin que le métal se débarrasse de la terre et de ses ordures; puis on y fait tomber une pluie de mercure, en remuant constamment le mélange. Lorsque l'argent est bien imprégné de mercure, et que l'amalgame est bien formé, on le fait chauffer légèrement dans des fours à basse température; après cela, on met le tout dans des vaisseaux pleins d'eau qui, étant tournés et agités par des roues, laissent déposer l'amalgame qui se sépare des impuretés; on le lave une seconde fois dans des vases pleins d'eau; enfin, on le comprime dans un linge ou dans une peau; le mercure sort par les pores, et l'argent reste à peu près pur. Pour lui enlever les dernières traces de mercure, on le faisait fondre et on le soumettait quelquefois à la coupellation. »

En 1640, l'Espagnol Alonso Barba, ancien curé de Potosi, publia un traité détaillé sur la métallurgie des métaux précieux au Nouveau-Monde.

(1) *Histoire de la chimie*, t. II, p. 63 et 64.

D'après cet auteur, les mines d'argent les plus riches sont celles de Charcas; on trouvait dans ce district plus de quarante-sept mines, toutes découvertes depuis la conquête. D'autres mines existaient aussi antérieurement et étaient exploitées par les Incas. Il signale les quantités prodigieuses de mercure employées dans ces traitements métallurgiques; la production de l'argent exigeait alors un poids de mercure double.

On découvrit en 1603, dans les environs du fleuve Saint-Laurent, des mines d'argent et de cuivre, dont il est fait mention dans des lettres patentes de Jacques I[er]; il y est dit que le roi d'Angleterre se réserve le cinquième pour l'argent et le quinzième pour le cuivre.

En Europe, pendant le dix-septième siècle, de nouvelles mines d'or et d'argent sont découvertes et exploitées.

D'après Malus (1), les montagnes de Foix, de Commenge, de Couzerans, du Béarn et de Bigorre, dans les Pyrénées, étaient très riches en minerais d'argent, d'or, de plomb, de fer.

De 1648 à 1649, on exploita avec beaucoup de profit les mines d'argent et d'or situées dans le val Grésivaudan, en Dauphiné.

A la même époque, celles de Sahla, en Suède, et les mines de Norvège étaient déjà florissantes.

Néanmoins, pendant tout le dix-septième siècle, ce sont surtout les mines de métaux précieux du Nouveau-Monde qui attirent l'attention, parce qu'elles sont d'une grande richesse et qu'elles paraissent inépuisables. Les mines européennes sont un peu délaissées; celles du Harz sont même complètement abandonnées pendant la guerre de Trente Ans.

Nous ne poursuivrons pas ce résumé historique pendant le dix-huitième et le dix-neuvième siècle, l'étude des gisements des minerais d'argent et de l'exploitation actuelle des mines devant faire l'objet d'un chapitre spécial.

(1) *Avis des mines d'or, d'argent et de toutes espèces de métaux et de minéraux des monts Pyrénées*, par le sieur de Malus (1632).

CHAPITRE II

MINERAIS D'ARGENT.

Les minerais d'argent sont très nombreux et d'espèces très différentes. En tenant compte à la fois de leurs principaux caractères chimiques et physiques et des méthodes de traitement qu'on doit employer pour en retirer le métal précieux, on peut diviser ces minerais en trois grandes classes :

A. *Minerais courants et riches ;*
B. *Minerais relativement rares, mais riches;*
C. *Minerais courants et pauvres.*

Dans cette troisième classe, nous étudierons non seulement les galènes, blendes, pyrites et cuivre gris argentifères, mais aussi tous les produits argentifères artificiels, tels que mattes plombeuses et cuivreuses et résidus divers qui contiennent souvent assez d'argent pour pouvoir être traités dans ce but.

A. — MINERAIS COURANTS ET RICHES.

Nous distinguerons dans cette classe :
1° L'argent natif ;
2° Les sulfures d'argent ;
3° Le chlorure d'argent.

1° ARGENT NATIF (1).

Ce corps simple se rencontre dans la nature soit en cristaux, soit en filaments, pépites ou lamelles. Les cristaux sont cubiques et présentent le cube

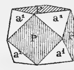


Fig. 1.

primitif, l'octaèdre, le cubo-octaèdre (fig. 1), plus rarement le dodécaèdre rhomboïdal b^1 ou le cube pyramidé b^2.

La forme la plus habituelle est celle de fils étirés, de filaments capillaires et contournés, ou encore de rameaux divergents figurant des feuilles de fougère. On le rencontre dans les filons argentifères, dans certaines roches ferrugineuses et fréquemment dans les amygdaloïdes du Lac Supérieur (Amérique du Nord), où il est associé au cuivre.

(1) En allemand : *Gediegen silber;* en anglais : *Native silver;* en espagnol : *Plata nativa.*

La densité de l'argent natif est variable, comme sa composition; elle est cependant comprise le plus souvent entre 10 et 11.

Il est blanc, brillant; quelquefois légèrement jaune ou un peu coloré en brun, noir, ou rouge de cuivre.

Il est très ductile. Clivage nul dans les cristaux. Très conducteur de la chaleur et de l'électricité; facilement fusible au chalumeau.

Sa dureté est comprise entre 2,5 et 3 (1).

La composition de l'argent natif varie beaucoup, divers autres métaux (cuivre, or, arsenic, antimoine, mercure) pouvant être alliés à l'argent. Nous empruntons à l'article «Métallurgie de l'argent», de l'*Encyclopédie chimique*, le tableau suivant, où l'auteur donne la composition d'un certain nombre d'échantillons d'argent natif :

Composition de divers échantillons d'argent natif.

PAYS.	Argent.	Cuivre.	Autres substances.
Chili	1,09	98,91	
	7,00	92,40	traces de mercure.
	99,00	»	traces de chlorure, bromure, iodure d'argent.
	94,20	»	5,8 d'antimoine.
	95,90	»	4,3 d'antimoine.
	98,00 (fragment de 45 kil)	»	1,5 d'antimoine, mercure, arsenic, cobalt.
	98,10	1,00	0,09 d'antimoine.
Bolivie	97,84	»	0,28 d'or, 0,75 de soufre, .. antimoine.
	97,98	»	0,22 d'or, 0,78 de soufre, .. quartz.
Espagne	36 à 95	divers échantillons de M. Roswag (2).	
	58 à 79	id.	
Allemagne	99,00	»	1,00 d'antimoine, traces cuivre et plomb.
Norvège (Kongsberg)	variable	»	mercure, traces de sulfure et chlorure d'argent, de sulfure de plomb, zinc, fer, cuivre, .. traces d'or, arsenic.
Lac Supérieur	5,45	69,28	0,62 mercure.
Mexique	14,00	»	71,00 peroxyde de fer, .. silice, .. eau.

(1) La dureté est exprimée en se rapportant à l'échelle de Mohs, habituellement employée par les minéralogistes, et qui comprend dix termes successifs dont chacun raye celui qui le précède et est rayé par celui qui le suit :

1. Talc .... Silicate de magnésie.
2. Gypse .... Sulfate de chaux hydraté.
3. Calcaire ..... Spath d'Islande.
4. Fluorine ..... Fluorure de calcium.
5. Apatite ..... Phosphate de chaux contenant du fluor.
6. Orthose ...... (Feldspath), silicate d'alumine et de chaux.
7. Quartz .... Silice.
8. Topaze ...... Fluosilicate d'alumine.
9. Corindon .... Alumine cristallisée (densité = 4).
10. Diamant ..... Densité = 3,5 à 3,6.

Le gypse ayant une dureté un peu variable (1,5 sur g^1 et 2 sur a^3), on le remplace quelquefois par le sel marin qui a pour dureté unique 2,5 et qui prend alors pour dureté 2; ces nombres n'ont d'ailleurs que des valeurs relatives.

Il ne faut pas oublier que 2,5 indique seulement une dureté intermédiaire entre 2 et 3, et éviter de donner aux décimales leur valeur habituelle.

(2) MÉTALLURGIE DE L'ARGENT (*Encyclopédie chimique*), Roswag, p. 43.

Dans quelques mines, notamment dans celles de Californie, on trouve l'argent constamment associé avec l'or; ce dernier métal peut même s'y rencontrer en proportion telle que l'argent natif devient un véritable *électrum* ou *or argental*, suivant la convention habituelle des minéralogistes qui ont l'habitude de désigner sous ce nom les alliages d'or et d'argent dès qu'ils contiennent des quantités à peu près égales ou au moins comparables des deux métaux. Ainsi la concession de Comstock, dans le Nevada, fournit des minerais dans lesquels la proportion relative d'or et d'argent natifs est en moyenne de 53 d'argent pour 47 d'or; ces minerais contiennent d'ailleurs beaucoup de matières étrangères, notamment des sulfures.

Comme il arrive pour d'autres métaux (cuivre, mercure, etc.), toutes les mines d'argent natif contiennent en même temps divers autres minerais d'argent, tels que sulfures, chlorures, sulfures doubles. Aussi a-t-on supposé depuis longtemps que ce métal avait été formé aux dépens de ses minerais, et que la nature s'était chargée, dans certaines localités privilégiées, de faire les frais de la métallurgie de l'argent.

Pour fixer les idées d'une manière définitive sur la provenance de cet argent natif, un certain nombre d'expérimentateurs ont cherché dans quelles conditions cette réduction à l'état métallique avait pu se produire.

Ce qui donne encore plus d'importance à ce genre de recherches, c'est la forme particulière que présente fréquemment l'argent natif, qui, à côté des cristaux ou des pépites massives qui sont relativement rares, offre le plus fréquemment des fils ou rubans contournés de la façon la plus capricieuse et la plus caractéristique.

On a signalé des octaèdres d'argent produits accidentellement dans l'usine de Schmölnitz par volatilisation du mercure d'un amalgame; ces octaèdres avaient un diamètre de 2 millimètres. Ce fait pourrait expliquer la cristallisation de l'argent natif dans certains gisements où se trouve abondamment l'amalgame.

Scheerer (1) a trouvé dans une fente d'un fourneau de Freiberg, en Allemagne, un échantillon d'argent filiforme, mais cette formation doit être considérée comme accidentelle; du moins la réaction qui a donné naissance à cet échantillon n'est pas connue.

Gladstone (2) obtint de l'argent filiforme en réduisant le nitrate d'argent par l'oxyde de cuivre.

De Sénarmont (3), dans ses recherches sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés, put reproduire, en même temps qu'un certain nombre de sulfures, de l'argent et du cuivre cristallisés et dans des conditions qu'il juge comparables à celles des gisements de l'Amérique du Nord.

Durocher (4), qui entreprit dans le même but des expériences par voie sèche, prépara de l'argent cristallisé par réduction de son chlorure dans un courant d'hydrogène au rouge sombre.

(1) *Hutten Ersengnisse*, p. 368.
(2) *Chem. News*, t. XXVI, p. 109 (1873).
(3) *Ann. chim. phys.* [3], t. XXXII, p. 129 et *C. R.*, t. XXXII, p. 410 (1851).
(4) *C. R.*, t. XXXII, p. 823 (1851).

Riban (1) obtint aussi de l'argent cristallisé en chauffant en vase clos, vers 175 degrés, des dissolutions étendues (5 pour 100 de sel) de formiate et d'acétate d'argent. Avec ce dernier corps, on observe, mélangé avec les cristaux, de l'argent filiforme.

Becquerel (2), en faisant communiquer par un espace capillaire une solution de nitrate d'argent avec une solution de sulfure de potassium, a obtenu non du sulfure d'argent, mais de l'argent métallique en dendrites. La même réaction se produit, mais bien plus lentement, lorsqu'on remplace le sulfure de potassium par la potasse.

Beaucoup d'autres réactions permettent d'obtenir de l'argent cristallisé, notamment la réduction d'une dissolution d'un sel d'argent, soit par un métal plus oxydable, soit par un corps avide d'oxygène. Les précipités qu'on obtient ainsi, examinés au microscope, se montrent toujours cristallisés. On trouve des octaèdres réguliers, soit simples, soit disposés en étoiles à six branches. On a également observé le dodécaèdre rhomboïdal.

On peut aussi citer le cas remarquable de cristallisation spontanée de l'argent signalé par Warrington (3). Un vase d'argent, enfoui dans la terre depuis longtemps et retrouvé entre Bow et Stratford, s'est montré entièrement cristallin dans les cassures. Celles-ci, examinées au microscope, se montraient remplies d'un très grand nombre de petits cubes. Toutefois il est peu probable que ce mode de cristallisation puisse se reproduire fréquemment.

Quoi qu'il en soit, si les réactions précédemment indiquées permettent d'expliquer la cristallisation de l'argent, aucune ne fait comprendre l'état filiforme de ce métal, sauf, peut-être, les expériences de Gladstone et de Riban. Encore celles-ci paraissent-elles s'éloigner beaucoup des conditions dans lesquelles se sont produites vraisemblablement les réactions géologiques; en effet, dans les filons, l'argent filiforme apparaît constamment à côté de sulfure ou chlorure d'argent, et il en est de même pour le cuivre et l'or qui ont été également rencontrés à l'état filiforme, mais toujours à côté de leurs sulfures ou tellurures.

Les expériences de Margottet semblent, au contraire, reproduire exactement les conditions des réactions naturelles. Dans le cours de ses recherches sur les sulfures, séléniures et tellurures d'argent, de cuivre et d'or, ce chimiste est parvenu à reproduire à volonté ces filaments métalliques (4).

Le sulfure d'argent, qui paraît presque indécomposable par la chaleur seule, est au contraire facilement réduit à la température du rouge en présence de l'hydrogène. L'expérience peut se faire en chauffant vers 500 degrés, en tube scellé, du sulfure d'argent dans une atmosphère d'hydrogène. On voit en divers points de la masse des fils très fins, métalliques, qui accusent une réduction partielle du sulfure.

Pour préparer sûrement de beaux échantillons d'argent filiforme, on place le

(1) *C. R.*, t. XCIII, p. 1082 et 1143 (1880).

(2) *C. R.*, t. LXXVIII, p. 1081 (1874). Voy. aussi dans l'*Encyclopédie chimique* l'article ÉLECTROCHIMIE, p. 159.

(3) *Phil. mag.*, t. XXIV, p. 503.

(4) *C. R.*, t. LXXXV, p. 1142 (1877) et Thèse de doctorat ès sciences, p. 51 (Paris, 1879).

sulfure d'argent dans un tube de porcelaine ou de verre peu fusible, chauffé dans un bain de vapeur de soufre (440 degrés), et l'on dirige sur les cristaux de sulfure un courant lent d'hydrogène pur et sec.

Au début de la réaction, on voit émerger à la surface de chaque cristal une houppe de fils d'argent. Peu à peu ces fils s'allongent et se groupent en larges rubans ondulés et striés longitudinalement; à mesure qu'ils croissent et se

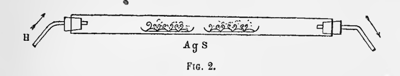


Fig. 2.

déroulent dans le tube, ils se partagent en filaments d'une grande ténuité à leur extrémité.

L'argent ainsi mis en liberté ne présente aucune trace de cristallisation et a tout à fait l'aspect du métal étiré à la filière.

Quand on arrête la réduction avant que les cristaux aient disparu, ce qui demande beaucoup de temps lorsqu'on n'élève pas la température au-dessus de 440 degrés, on obtient des échantillons tout à fait semblables aux associations de sulfure d'argent et d'argent filiforme qu'on rencontre dans le plus grand nombre de gisements.

L'argent filiforme prend aussi naissance quand le sulfure d'argent est maintenu au rouge vif dans un courant d'azote pur et sec, mais bien plus lentement.

Enfin, Margottet a obtenu ce même corps en réduisant par l'hydrogène le séléniure et le tellurure d'argent.

Cette réaction artificielle de l'hydrogène sur le sulfure d'argent donne évidemment la clef de la réaction géologique qui a dû produire ces masses énormes d'argent capillaire et filiforme au sein des masses filoniennes. Les gisements d'argent natif contiennent constamment du sulfure de ce métal, et au moment des perturbations qui ont produit ces phénomènes, l'hydrogène a dû prendre naissance aux dépens des masses énormes d'eau de la mer glaciaire subitement évaporées et décomposées par les roches de l'éruption.

D'après Roswag (1), on peut expliquer la présence de l'argent filiforme dans certaines mines par la réaction de l'hydrogène chargé de sulfure de carbone sur l'argent divisé à 450-500 degrés. Cette réaction, qu'il est facile de répéter et qui donne naissance, en effet, à de l'argent filiforme, doit former d'abord du sulfure d'argent, qui est ensuite décomposé par l'hydrogène. Il ne paraît donc pas nécessaire de faire intervenir le sulfure de carbone, dont l'existence au moment de ces bouleversements géologiques ne paraît pas prouvée. Il suffit, pour se rendre compte des phénomènes, de supposer que l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau a réagi sur le sulfure d'argent préexistant.

(1) *Encyclopédie chimique*, Métallurgie de l'argent, p. 47.

2° SULFURES D'ARGENT.

Nous énumérerons sous ce titre les divers minerais d'argent qui contiennent à la fois, et en quantités notables, du soufre et de l'argent, et qui, en même temps, remplissent les deux conditions indiquées précédemment pour être rangés dans la classe des minerais courants et riches, c'est-à-dire :

I. Le sulfure d'argent, AgS, et ses variétés;
II. Le sulfure double d'argent et de cuivre, $AgS + Cu^2S$;
III. Le sulfure double d'argent et de fer, $AgS + 2\,Fe^2S^3$;
IV. Les sulfures doubles d'argent et d'antimoine ou d'argent et d'arsenic;
V. Les sulfures complexes contenant de l'argent associé à d'autres métaux, els que bismuth, plomb, cuivre, zinc, fer.

I. — *Argyrose ou sulfure d'argent*, AgS.

La variété la plus commune de sulfure d'argent a reçu les noms d'argyrose (de ἄργυρος, argent), argentite, ou argent vitreux (1).
A l'état de pureté il contient :

Ag	87,04
S	12,96
	100,00

Il cristallise dans le système cubique, en cubes, en cubo-octaèdres, plus rarement en dodécaèdres rhomboïdaux b^1. Fréquemment les cristaux sont

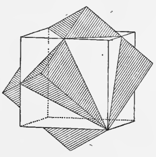


Fig. 3.

déformés par allongement ; certains cristaux cubiques se pénètrent en présentant un aspect analogue à celui des cristaux maclés de fluorine.
Les faces de clivage sont parallèles aux faces du cube.

(1) Les Espagnols le nomment *Plata vitrea;* les Anglais, *Vitreous silver;* les Allemands, *Silberglanz* ou *Glaserz.* En France, on l'appelle généralement *Argyrose.*

Sa densité varie de 7 à 7,4 et sa dureté de 2 à 2,5.

Ce minéral est d'un gris de plomb ou d'acier, rarement en cristaux brillants, la surface étant ordinairement terne, et quelquefois complètement noire par suite d'une altération superficielle. Les cassures fraîches ont un éclat assez vif, souvent irisé.

Il est très ductile et très malléable. Cette dernière propriété est tellement marquée qu'elle a depuis longtemps attiré l'attention ; Agricola la signale dès le seizième siècle. L'argyrose se laisse couper au couteau en copeaux courbes et brillants.

Il est rare de rencontrer ce minerai en cristaux bien nets qui sont assez peu nombreux et recherchés pour les collections minéralogiques, mais on trouve des masses considérables de sulfure d'argent presque pur en fragments amorphes ou lamelliformes. Les échantillons les mieux cristallisés contiennent constamment des traces d'autres métaux dont les sulfures sont mélangés avec l'argyrose, sans qu'on puisse en conclure qu'il y a combinaison. Les minerais exploités contiennent toujours ces métaux étrangers en quantité appréciable ; ainsi l'argyrose compacte de Joachimsthal (Bohême) donne à l'analyse :

Sulfure d'argent	AgS	89,07
— de plomb	PbS	4,25
— de fer	FeS^2	4,32
— de cuivre	Cu^2S	1,91
		99,55

Lorsqu'un ou plusieurs de ces sulfures étrangers vient à prédominer, on passe insensiblement à des espèces définies qui souvent sont caractérisées par un mode de cristallisation distinct et des propriétés physiques et chimiques très différentes, et auxquelles les minéralogistes ont donné des noms spéciaux ; nous les examinerons plus loin.

On a rencontré dans certains gisements, notamment à Freyberg, en Saxe, un sulfure d'argent de même composition que l'argyrose, AgS, mais qui cristallise dans le système du prisme orthorhombique ; à cause de la forme de ses cristaux, on lui a donné le nom d'*acanthite* (de ἄκανθα, épine). Il est presque isomorphe avec la chalcosine. L'angle du prisme est de 110° 54′.

La *daléminsite* est également une autre variété rhombique de l'argyrose ; l'angle du prisme est de 116 degrés. Toutefois ces minéraux sont très rares.

Le sulfure d'argent, qui, à cause de sa teneur en argent, est un des minerais argentifères les plus estimés, est aussi un des plus abondants. On le rencontre dans les filons qui traversent le gneiss, le micaschiste, l'amphibolite, le schiste argileux et quelquefois le granite, le porphyre, avec d'autres minerais d'argent, tels que l'argent natif, les sulfures composés argentifères.

On le trouve abondamment au Pérou, au Chili, au Mexique, au Nevada (particulièrement dans le célèbre filon de *Comstock lode*) ; en Norvège, à Kongsberg, en Suède, à Sala ; au Hartz (Andreasberg) ; en Saxe, à Freyberg, Marienberg ; en Bohême, à Joachimsthal ; en Hongrie, à Schemnitz et à Kremnitz ; en France, à Sainte-Marie-aux-Mines, Giromagny, etc.

On peut reproduire artificiellement, dans un grand nombre de réactions, le sulfure d'argent avec les caractères physiques et la forme cristalline qu'il présente habituellement dans la nature.

Durocher (1) avait déjà obtenu du sulfure d'argent en faisant passer de l'hydrogène sulfuré sur du chlorure d'argent chauffé au rouge; mais les cristaux obtenus sont peu nets.

Il est préférable de faire passer l'acide sulfhydrique sur l'argent, comme l'ont indiqué Sainte-Claire Deville et Troost (2); on obtient alors des cristaux mesurables; on peut même, d'après Carnot (3), remplacer l'argent par un composé argentifère quelconque, et l'on obtient, au rouge sombre, en quelques minutes, des cristaux d'argyrose.

Dumas, dans ses recherches sur la détermination de l'équivalent du soufre (4), et Stas, dans ses expériences de vérification de la loi de Prout (5), étudièrent la formation du sulfure d'argent par voie sèche et par l'union directe du soufre et de l'argent à haute température. Ces savants faisaient passer lentement un courant de vapeurs de soufre sur de l'argent chauffé à une température voisine du rouge; l'argent se transformait en sulfure avec incandescence; la masse s'échauffant jusqu'à fusion, et, après refroidissement, on observait dans la masse des cristaux d'argyrose.

Margottet (6), dans ses recherches sur la production par voie sèche des sulfures métalliques, reprit cette réaction et arriva à la rendre régulière et à produire de beaux cristaux de sulfure d'argent. Son procédé consiste à faire passer sur l'argent chauffé au rouge non plus un courant de vapeurs de soufre pur, mais un courant de ces vapeurs diluées dans un grand excès d'azote. Dans ces conditions, non seulement on évite l'incandescence de la masse métallique et la fusion du sulfure, mais l'argyrose cristallise à la surface des morceaux d'argent à mesure qu'il se forme.

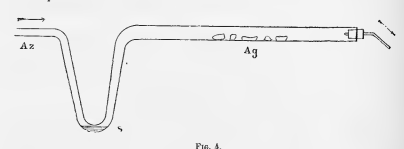


Fig. 4.

L'appareil employé est un tube en verre peu fusible qui comprend une partie horizontale contenant des lames d'argent, et, à une extrémité, une partie recourbée en forme d'U, et contenant du soufre. La partie horizontale peut

(1) *C. R.*, t. XXXII, p. 825 (1851).
(2) *C. R.*, t. LII, p. 920 (1861).
(3) Bourgeois, Reproduction artificielle des minéraux (*Encyclopédie chimique*), p. 33.
(4) *Ann. chim. phys.* [3], t. LV, p. 129 (1859).
(5) *Bull. Acad. Bruxelles*, t. XXXVII, p. 253.
(6) Thèse, p. 15 (1879).

être chauffée au rouge naissant sur une grille à gaz. On a soin de remplir l'appareil d'azote avant de chauffer, et de faire passer très lentement les vapeurs du soufre en maintenant le courant d'azote. Dans ces expériences on obtient soit des cristaux en aiguilles fines ou prismes allongés lorsque le courant gazeux passe très lentement, soit des cristaux très nets et mesurables lorsqu'on élève la température et qu'en même temps on fait circuler plus rapidement le mélange gazeux. Les cristaux nets obtenus sont des dodécaèdres rhomboïdaux, leur densité est 7,25; leur composition correspond exactement à la formule AgS. Dans aucun cas Margottet n'a obtenu les variétés orthorhombiques naturelles de l'argyrose.

D'autres méthodes ont été indiquées pour la reproduction artificielle du sulfure d'argent, notamment par voie humide. Ainsi Geitner (1) a reproduit ce minéral en chauffant l'argent métallique avec une dissolution d'acide sulfureux à 200 degrés en vase clos. Cette méthode, qui est assez générale, donne de petits cristaux d'argyrose.

Becquerel (2) l'a préparé également en chauffant en vase clos à 150 degrés sous de très fortes pressions des substances capables de donner du sulfure d'argent par réaction mutuelle, procédé qui a servi au même savant pour reproduire la galène. On obtient aussi de l'argyrose sous forme de lamelles cristallines.

Les conditions de reproduction artificielle de l'argyrose sont donc très différentes et très nombreuses, et il est difficile d'indiquer quelle est la méthode qui se rapproche le plus des conditions naturelles de formation de ce minerai dans les filons. On voit en effet ce composé se produire naturellement sous nos yeux, comme l'a observé Muller (3). Ce savant a remarqué sur les parois de galeries récemment ouvertes dans des mines d'argent des enduits gris d'acier, à éclat métallique, qui sont formés de sulfure d'argent. Ce corps prendrait naissance seulement sur les surfaces exposées à l'action des gaz sulfureux dégagés par la combustion de la poudre de mine, l'argent étant fourni par les eaux argentifères qui ruissellent sur les parois.

II. — *Sulfure double d'argent et de cuivre*, $AgS + Cu^2S$.

A l'état de pureté, ce minerai est une combinaison à équivalents égaux des deux sulfures; il contiendrait :

S °/₀....... 15,72 Ag........ 53,07 Cu........ 31,21

Sa forme cristalline est un prisme orthorhombique, dont l'angle est voisin de 120 degrés; il est isomorphe avec la chalcosine Cu^2S. Il est gris de plomb,

(1) *J. Prakt. chim.*, t. XCIII, p. 97.
(2) *C. R.*, t. XLIV, p. 938.
(3) *Jahrb. f. min.*, 1856, p. 440.

à reflet métallique. On lui a donné le nom de *stromeyerine* ou *stromeyerite;* on l'appelle aussi quelquefois argent aigre, parce qu'il est très cassant (1).

On trouve également un sulfure double dont la formule est voisine de $3AgS + Cu^2S$; il appartient au système cubique. Ce minerai, qu'on rencontre principalement à Jalpa, au Mexique, a été nommé pour cette raison jalpaïte. Tels sont les deux types bien définis de sulfures doubles de cuivre et d'argent reconnus par les minéralogistes.

Dans la nature on ne les rencontre que très rarement à l'état de pureté; les minerais qu'on exploite ont une composition plus ou moins voisine de ces deux types; la netteté de leur cristallisation n'est pas assez grande pour faire croire à des combinaisons définies. Aussi la plupart des minerais désignés sous les noms de stromeyerite ou de jalpaïte sont-ils considérés comme des mélanges de ces sulfures doubles et des sulfures simples. Ils contiennent en outre des quantités plus ou moins considérables d'autres sulfures métalliques.

Roswag, dans son ouvrage sur la métallurgie de l'argent (*Encyclopédie chimique*), résume les analyses d'un certain nombre de ces minerais dans un tableau que nous ne pouvons que reproduire. Ces analyses se rapportent à des minerais exploités; on verra qu'aucun d'eux ne correspond exactement ni à la composition du sulfure double orthorhombique, ni à celle du sulfure double cubique.

Minerais du Chili.

	San-Pedro Nolasco (2).		Catemo (3).			Copiapo (4).
	A	B	A	B	C	—
Argent..	2,96	28,79	12,08	16,58	24,04	69,59
Cuivre..	75,51	53,38	63,98	60,58	53,94	11,12
Fer.....	0,74	»	2,53	2,31	2,09	2,86
Soufre..	20,79	17,53	21,41	20,53	19,93	16,35
Or.....	»	»	0,0003	?	?	»

Le premier de ces échantillons est pauvre en argent; les cinq autres ont une composition qui correspond à peu près à $AgS + 3Cu^2S$, $AgS + 9Cu^2S$, $AgS + 6Cu^2S$, $AgS + 4Cu^2S$, $(AgCu^2Fe)S$.

Ce dernier se rapproche de la composition de la jalpaïte, $3AgS + Cu^2S$.

Minerais d'Amérique (Arizona).

CERRO COLORADO (5).

	A	B
Argent	14,05	7,42
Cuivre	64,02	72,73
Fer	0,48	0,33
Mercure	1,30	»
Soufre	19,44	19,41

(1) Les Espagnols l'appellent *Plata agria;* les Allemands, *Silberkupferglanz* ou *Stromeyerine;* les Anglais, *Stromeyerite.*

(2) Analyse de Domeyko.

(3) *Id.*

(4) Analyse de W.-J. Taylor.

(5) Analyse de Collier.

Enfin un minerai de Jalpa contient :

	Trouvé (1).	Calculé pour $3AgS + Cu^2S$.
Argent	71,51	71,76
Cuivre	13,12	14,06
Fer	0,79	»
Soufre	14,36	14,17

On rencontre la stromeyerine soit en Silésie (mine de Rudelstadt) où elle est fréquemment cristallisée, soit en Sibérie à Bérézofsk ou à Schlangenberg, soit au Pérou et à Arizona (mine du Cerro Colorado). On trouve également ce minerai très abondant, mais moins pur et mêlé à d'autres sulfures, au Chili, notamment dans les provinces d'Aconcagua (mines de Catemo) et de Santiago (mines de San Pedro Nolasco).

Au Mexique, à Jalpa, on rencontre surtout la variété cubique (jalpaïte).

Margottet (*loc. cit.*) a tenté de reproduire le sulfure double de cuivre et d'argent par la méthode qui lui avait permis d'isoler les deux sulfures simples cristallisés. On arrive en effet à une combinaison qui cristallise comme la jalpaïte dans le système régulier. Voici le détail des expériences de ce savant :

On fait passer des vapeurs de soufre diluées dans un grand excès d'azote sur des lames métalliques formées d'un alliage préparé à l'avance et contenant pour un équivalent d'argent deux équivalents de cuivre; les deux sulfures se forment et se combinent simultanément; le sulfure double cristallise en

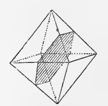
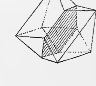



Fig. 5.

octaèdres réguliers qui offrent quelquefois la modification connue sous le nom d'octaèdre transposé d'Haüy.

L'alliage primitif contenant :

Ag	108
Cu	64

l'analyse du sulfure a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $Cu^2S + AgS$.
Ag	47,03	52,94
Co	36,78	31,36
S (par différence).	16,19	15,70

(1) Analyse de Richter.

Un autre alliage contenait :

Ag	108
Cu	32

et le sulfure double :

	Trouvé.	Calculé pour $Cu^2S + 2\,AgS$.
Ag	62,83	65,85
Cu	22,40	19,51
S	14,77	14,64

Ce dernier sulfure double a donc une composition intermédiaire entre celle de la stromeyerine $Cu^2S + AgS$ et celle de la jalpaïte $Cu^2S + 3\,AgS$, et il paraît résulter de ces expériences que les proportions d'argent et du cuivre qu'on trouve dans la combinaison demeurent à peu près les mêmes que celles des deux métaux dans l'alliage primitif. Il me semble donc que les deux sulfures peuvent cristalliser ensemble artificiellement en proportions différentes, mais toujours en conservant la forme des deux sulfures simples qui, dans les expériences de Margottet, ont été obtenus toujours cristallisés dans le système cubique.

III. — *Sulfure double d'argent et de fer*, $AgS + 2\,Fe^2S^3$.

Ce minerai ne se rencontre un peu abondamment qu'en Bohême, à Joachimsthal ; on a déjà signalé plus haut la composition habituelle du minerai exploité dans ce gisement; il contient environ 89 pour 100 de sulfure d'argent ; le surplus est formé de divers sulfures, notamment de sulfure de fer. Au milieu de ces masses très riches en sulfure d'argent, on trouve des parties plus pauvres en argent et contenant plus de fer; on peut même isoler de petits cristaux tabulaires minces, souvent maclés ou groupés en éventail qui dérivent d'un prisme orthorhombique. Leur composition est, d'après Zippe :

Ag	33,2
Fe	36,0
S	30,0
	99,2

Ce qui correspond à peu près à la formule :

$$AgS + 2\,Fe^2S^3 (Ag = 32,53,\ Fe = 33,73,\ S = 33,73).$$

Ce composé a reçu le nom de *sternbergite*.

Il présente un clivage basique très net ; son éclat est métallique, sa couleur varie du gris noirâtre au brun tombac ; il tache le papier en noir. Il est flexible en lames minces.

Sa dureté est de 1 à 1,5 ; sa densité $= 4,215$.

Les angles observés sont $mm = 119°\ 30'$ et $pb^{1/2} = 121$ degrés.

On a signalé aussi une variété de ce minerai qu'on appelle argentopyrite (silberkies).

IV. — *Sulfures doubles d'argent et d'antimoine ou d'argent et d'arsenic.*

Nous passerons en revue sous ce titre un assez grand nombre de minerais qui peuvent être aisément rapportés à quatre types distincts :

Stéphanite...........	$5 AgS + SbS^3$
Myargyrite..........	$AgS + SbS^3$
Pyrargyrite.........	$3 AgS + SbS^3$
Proustite............	$3 AgS + AsS^3$

Ces deux derniers composés sont souvent désignés sous le nom commun d'argent rouge.

Stéphanite.......... $5 AgS + SbS^3$

Ce minerai, dédié par Haidinger à l'archiduc Étienne d'Autriche, a été appelé par Beudant *psaturose*, de ψαθυρός (1), fragile, nom qui a l'avantage de rappeler une des propriétés du sulfure.

Les allemands le nomment *Sprödglaserz*, et les Anglais, *brittle sulfide of silver*.

A l'état de pureté, il forme des cristaux d'apparence hexagonale, mais appartenant à un prisme orthorhombique.

$$mm = 115^\circ\ 30'$$
$$e^{1/2}p = 126^\circ\ 6'$$
$$b^1b^1 = 127^\circ\ 50'$$

Ces cristaux sont de couleur noir de fer à éclat métallique; leur poussière est noire. Ils sont très fragiles.

Dureté, 2,5; densité, 6,2 à 6,3.

Voici la composition de quelques échantillons de stéphanite :

	Mine de Schemnitz (2) (Hongrie).	Mine d'Andreasberg (3) (Hartz).	A (4).
Argent..........	68,54	68,38	66,50
Antimoine.......	14,68	15,79	10,00
Soufre..........	16,42	16,51	12,00
Cuivre..........	0,64	»	0,50
Fer............	»	0,14	5,00
	100,28	100,72	94,00

(1) De Lapparent (*Minéralogie*, p. 504) fait la remarque que ce nom devrait s'écrire *psathurose*.

(2) Analyse de Rose.

(3) Analyse citée par Kerl.

(4) Analyse citée par Jagnaux (*Minéralogie*, p. 611).

La formule théorique $5AgS + SbS^3$ exigerait :

Argent.... 68,52 Antimoine... 15,26 Soufre.... 16,24

D'après sa teneur en argent, on voit que ce sulfure double est un précieux minerai; il est abondant surtout dans le filon de Comstock (Nevada) à l'état compact; on le rencontre aussi en Saxe, dans les mines de Freiberg, de Schneeberg, de Johann-Georgenstadt; en Bohême, à Joachimsthal, à Przibram, à Ratieboritz; en Hongrie, à Schemnitz; dans plusieurs mines du Pérou et du Mexique, notamment à Zacatecas où on le trouve bien cristallisé.

Ce composé n'a pas été reproduit artificiellement.

Miargyrite, $AgS + SbS^3$. — Le nom de ce composé (μείων, moins) indique qu'il est beaucoup moins riche en argent que le précédent; à l'état de pureté, il forme des cristaux du système clinorhombique, gris d'acier, dont on a mesuré quelques angles :

$$mm = 106^\circ 31'$$
$$mp = 122^\circ 16'$$
$$ph^1 = 131^\circ 46'$$

Il est quelquefois en lames cristallines très minces, qui ont alors une couleur rouge de sang; dans tous les cas, la poussière est rouge-cerise.

La dureté est 2,5; la densité, 5,3 à 5,4.

On rencontre la miargyrite à l'état de cristaux en Saxe (mines de Braunsdorf), en Bohême, et à l'état compact dans quelques mines d'Espagne.

Voici l'analyse de deux échantillons :

	Mine de Braünsdorf (Saxe) (1).	Mine de Hiendelencina (Espagne) (2).
Argent	36,40	35,6
Antimoine	39,14	40,2
Soufre	21,95	21,7
Cuivre	1,06	0,6
Fer	0,62	»
Plomb	»	1,9
	99,17	100,0

tandis que la formule $AgS + SbS^3$ exigerait :

Argent.... 36,96 Antimoine... 41,17 Soufre 21,90

On a donné les noms de *kenngotite* et d'*hypargyrite* à des variétés de ce minerai.

Ces composés n'ont pas été reproduits artificiellement.

Pyrargyrite, $3AgS + SbS^3$. — Ce composé est appelé indifféremment, en

(1) Analyse de H. Rose,
(2) Pisani, *Minéralogie*, p. 232.

France, pyrargyrite ou argyrythrose (1), ou encore argent rouge antimonial. Il cristallise dans le système rhomboédrique; la forme primitive est un rhomboèdre de 108° 42′, qui porte fréquemment des modifications sur les arêtes laté-

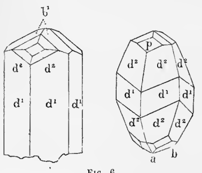


Fig. 6.

rales *d*, soit le prisme hexagonal d^1, soit le scalénoèdre d^2; en même temps, on voit les faces du rhomboèdre b^1.

Les cristaux se clivent imparfaitement suivant *p*. La cassure est conchoïdale, l'éclat adamantin. La couleur varie du rouge-carmin au gris de plomb foncé, avec poussière rouge-cochenille ou rouge-cerise.

Les cristaux sont quelquefois translucides sur les bords, mais opaques en masse. Ils possèdent une double réfraction énergique et négative.

La dureté est 2 à 2,5; la densité, 5,75 à 5,85.

Ce minerai est à la fois très riche et très répandu. On le trouve dans un grand nombre de mines allemandes, particulièrement à Freiberg, Altwasser, Ratieboeritz, Wolfach; en Hongrie, à Kremnitz et Schemnitz; à Andreasberg, dans le Hartz; en Bohême, à Przibram et près de Joachimsthal; dans les célèbres mines de Kongsberg, en Norvège; en Espagne, à Guadalcanal et Hiendelaencina; en France, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace); au Mexique, à Guanaxato et Zacatecas; dans les différentes mines du Nevada; au Chili, à Copiapo, etc.

L'analyse a donné :

	(A) (2)	(B) (3)	(C) (4)	(D) (4)
Argent.....	60,2	59,95	57,45	58,95
Antimoine..	21,8	22,28	24,59	22,85
Soufre......	18,0	17,77	17,76	16,61
	100,0	100,0	99,80	98,41

tandis que la formule $3\ AgS + SbS^3$ exigerait :

Argent..... 59,78 Antimoine... 22,51 Soufre..... 17,71

(1) En allemand, *Dunkles Rothgültigerz;* en anglais, *Dark red silverose;* en espagnol, *Plata roja.*

(2) Échantillon du Mexique; Analyse, de Wöhler (Pisani, *Minéralogie*, p. 317).

(3) Roswag, *loc. cit.*, p. 64.

(4) Jagnaux, *Minéralogie*, p. 611.

Les essais de reproduction artificielle de ce minerai sont assez nombreux.

Déjà, en 1833, Fournet (1) obtint, par fusion des deux sulfures dans les proportions convenables, une masse cassante, cristalline, à poussière rouge, possédant toutes les propriétés de l'argyrythrose.

Durocher (2) prépara de petits cristaux de ce composé, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur un mélange de chlorure d'argent et d'antimoine chauffé au rouge.

De Sénarmont (3) l'obtint par voie humide, en chauffant en vase clos, à 300 degrés, un sel d'argent avec du sulfoantimonite de soude et un excès de bicarbonate de soude. On peut ainsi isoler de petits cristaux rouges, rhomboédriques, qui portent les modifications b^1 et d^2, comme les cristaux naturels.

Margottet (4), après avoir inutilement essayé d'obtenir ce sulfure double par son procédé général, en faisant passer des vapeurs de soufre sur de l'antimoniure d'argent, obtint une combinaison bien cristallisée, en faisant dissoudre les deux sulfures dans du soufre ou dans du sulfure d'antimoine. Ce dernier dissolvant est préférable au soufre.

On prépare d'abord un sulfure double d'argent et d'antimoine par fusion, avec excès de soufre; puis la masse est recuite pendant plusieurs heures à 440 degrés, dans un tube scellé où l'on a fait le vide; après plusieurs alternatives de chauffe et de refroidissement, on ouvre le tube, on distille le soufre en excès, et on recueille un culot d'argent rouge qui renferme des géodes tapissées de prismes hexagonaux d^1 avec pointements rhomboédriques.

Proustite, $3\,AgS + AsS^3$. — On le désigne aussi quelquefois sous le nom d'*argent rouge clair* (5) pour le distinguer de l'*argent rouge foncé*, qui est le composé précédent; lorsqu'il est d'un rouge passant à l'orangé, on le nomme aussi *xanthacone*.

Ce minerai ressemble beaucoup à l'argyrythrose; la forme cristalline est la même; c'est un rhomboèdre de 107° 48′; il présente souvent les scalénoèdres d^2 et $d^{4/3}$ avec le rhomboèdre primitif et les rhomboèdres dérivés b^1, e^1 et $e^{1/2}$.

Ses cristaux sont transparents ou translucides, à éclat adamantin, à cassure conchoïdale.

Leur dureté est 2 à 2,5; leur densité, 5,42 à 5,56, et dans la variété orangée (xanthacone), 5,15 à 5,19.

On cite des cristaux scalénoédriques de proustite trouvés dans la mine de Chanarcillo (Chili), et qui atteignaient 7 centimètres de longueur.

On rencontre ce minerai souvent associé avec l'argent rouge foncé ou argyrythrose; souvent aussi il en est indépendant, et se trouve associé à d'autres minéraux arsenicaux.

Les mines de proustite les plus connues sont :

(1) *Ann. mines* [3], t. IV, p. 3.
(2) *C. R.*, t. XXXII, p. 825 (1851).
(3) *C. R.*, t. XXXII, p. 409 (1851).
(4) *C. R.*, t. LXXXV, p. 1142 (1877).
(5) En allemand, *Lichtes Rothgültigerz*; en anglais, *Light red silver ore;* en espagnol, *Plata roja clara*, *Rosicler*.

En Allemagne : Freiberg, Marienberg, Wolfach, Johann Georgenstadt, Annaberg, Schneeberg, Himmelsfürst ;
En Hongrie : Schemnitz ;
En Alsace : Sainte-Marie-aux-Mines
En Dauphiné : Allemont ;
En Bohême : Joachimsthal ;
En Norvège : Kongsberg ;
En Espagne : Guadalcanal, Hiendelaencina, Sierra Almagrera ;
Aux États-Unis (Nevada) ; au Chili (Copiapo, Charnacillo) ; au Mexique.
Voici la composition de plusieurs échantillons de ce minerai :

	A (1).	B (1).	C (2).	D (2).
Argent.......	65,41	64,67	64,18	63,88
Arsenic.......	15,19	15,09	13,49	14,32
Soufre	19,40	19,51	21,36	21,80
	100,00	99,27	99,03	100,00

La formule $3\,AgS + AsS^3$ exigerait :

Argent.... 65,45 Arsenic... 15,16 Soufre.... 19,39

Les analyses des échantillons C et D correspondraient mieux à la formule $3\,AgS,AsS^5 + 2\,(3\,AgS,AsS^3)$; elles correspondent l'une et l'autre à des produits de la mine de Himmelsfürst, en Saxe, où le minerai est rouge orangé, assez différent, comme aspect, de la proustite, et qu'on a appelé xanthacone. Remarquons toutefois que la formule $3\,AgS + AsS^3$ convient presque aussi bien à ces composés qui ne sont jamais, lorsqu'on les soumet à l'analyse, dans un état de pureté suffisant pour qu'on puisse s'attacher à des différences de 1 à 2 pour 100 de soufre. Dans beaucoup de gisements, certains échantillons présentent des irrégularités de composition. Ainsi, Rose a trouvé dans l'échantillon B, qui est de Joachimsthal, 0,69 pour 100 d'antimoine, alors que les parties voisines ne contenaient aucune trace de ce métal.

Dès 1851, Durocher (3) a préparé artificiellement la proustite par la réaction simultanée du chlorure d'arsenic et de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'argent chauffé au rouge.

De Sénarmont (4) l'a préparée comme l'argyrythrose, en chauffant en vase clos, à 300 degrés, un sel d'argent avec du sulfarsénite de soude et un excès de bicarbonate de soude, ou bien encore du bicarbonate de soude avec du sulfarsénite d'argent précipité à froid. On trouve dans le tube un précipité rougeâtre, présentant des grains très brillants et qui, par lévigation, donne de beaux scalénoèdres d^2 de proustite, avec des stries parallèles aux arêtes latérales en zigzag.

(1) Analyse de H. Rose.
(2) Analyse de Plattner.
(3) *C. R.*, t. XXXII, p. 825 (1851).
(4) *C. R.*, t. XXXII, p. 409 (1851).

Margottet (1) opère de la manière suivante :

Premier procédé: Emploi du soufre comme dissolvant.— L'argent et l'arsenic, pris en proportions convenables pour former le composé $3\,AgS + AsS^3$, sont mélangés avec un excès de soufre et portés au rouge dans un creuset de porcelaine. Lorsque l'excès de soufre a disparu, on obtient un culot qui a naturellement la composition de l'argent rouge arsenical. Cette masse est finement pulvérisée et introduite, avec du soufre, dans un tube en verre à parois très résistantes.

Ce tube est recourbé comme un tube de Faraday; on y a fait le vide avant de le fermer à la lampe en *b*. On le maintient pendant trois ou quatre jours à la

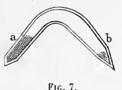


Fig. 7.

température de l'ébullition du soufre, en laissant refroidir pendant la nuit. On fait ensuite distiller l'excès de soufre de *a* en *b*, en chauffant la portion *a* à 350 degrés, et laissant *b* à la température ordinaire. Le culot d'argent rouge qui reste au fond du tube est recouvert d'un grand nombre de cristaux rouges, qui sont des prismes hexagonaux.

Deuxième procédé : Emploi du sulfure d'arsenic comme dissolvant. — Dans un tube en verre épais, fermé à une de ses extrémités, on introduit du sulfure d'argent et un excès de sulfure d'arsenic; on fait le vide, on ferme le tube et on chauffe à 440 degrés. Peu à peu, l'orpiment se combine à l'argyrose, et, l'union des deux sulfures étant lente, les cristaux sont très nets. On chasse ensuite, par distillation, l'excès de sulfure d'arsenic; il reste un culot d'argent rouge présentant des géodes tapissées de cristaux rouge-rubis, transparents et mesurables.

V. — *Sulfures complexes contenant de l'argent associé à d'autres métaux.*

Ces sulfures seraient très nombreux si nous ne devions nous limiter dans ce chapitre qui est relatif aux seuls minerais qui sont à la fois courants et riches. Nous distinguerons :

La schirmérite....	$2(AgS + BiS^3) + PbS$
La polybasite.....	
La castillite......	

(1) Thèse, p. 36.

Schirmérite, 2 ($AgS + BiS^3$) + PbS. — Ce minerai, découvert au Mexique et analysé par Genth, est en masse cristalline, gris de plomb, à éclat métallique. Sa densité est 6,737.

Malgré l'excès de sulfure de plomb qu'il contient, on peut rapprocher cette formule de celle de la *cosalite*, autre minerai du Mexique, qui contient $2PbS + BiS^3$ avec 3 pour 100 d'argent environ; on passe de l'une à l'autre espèce en remplaçant le sulfure de plomb par le sulfure d'argent, ou inversement.

Voici la composition de deux échantillons :

	A (1).	B (1).
Argent	22,82	24,75
Bismuth	46,91	47,27
Plomb	12,69	12,76
Soufre...........	14,41	15,02
Zinc.............	0,08	0,13
Fer..............	0,03	0,07
	94,94	100,00

L formule 2 ($AgS + BiS^3$) + PbS exigerait :

Argent... 24,45 Bismuth... 47,54 Plomb... 11,71 Soufre.. 16,30

Polybasite. — Il est impossible de donner une formule générale pour les minéraux désignés par Rose sous le nom de polybasite. Ces composés contiennent toujours du soufre, de l'antimoine, de l'arsenic, de l'argent et du cuivre; ils tiennent de 60 à 73 pour 100 d'argent et sont, à cause de cette richesse, très recherchés. En outre, on y trouve toujours d'autres métaux (fer, zinc, plomb, traces d'or).

Les échantillons cristallisés possèdent tous ce caractère commun de présenter des formes dérivées d'un prisme orthorhombique très voisin de 120 degrés, et offrant l'apparence d'une pyramide hexagonale régulière plus ou moins modifiée, ordinairement fortement basée. Les angles observés sont :

$$mm = 120^\circ$$
$$pb^{1/2} = 121^\circ 30'$$
$$b^{1/2}b^{1/2} = 129^\circ 32'$$

La dureté des cristaux est 2,5; leur densité, 6,08 à 6,20. Ils sont noir de fer, à éclat métallique, avec des stries triangulaires fréquentes sur la base du prisme.

Ce minerai se rencontre :

En Allemagne : à Freiberg;

En Hongrie : à Przibram et Schemnitz;

En Angleterre : en Cornouailles;

Au Mexique : à Guarisamey, Guanaxato, Guadalupe y Calvo;

(1) Roswag, *loc. cit.*, p. 50.

Aux États-Unis (Nevada) : à Comstock et Reese-River, et dans le district de Owyhee (Idaho);

En Bolivie : à Huanchaca;

Au Chili : à Tres Puntas;

Au Pérou : à Ampanu, San-Blas, San-Pedro, Confianza, Santo-Domingo.

Ce composé étant très riche en argent et d'un traitement facile, presque tous les filons où on l'a rencontré sont devenus des centres d'exploitation importants. C'est à lui que les mines de Comstock, et particulièrement le filon de Comstock lode doivent leur célébrité.

Voici les résultats de l'analyse d'un certain nombre d'échantillons de ces minerais :

Localités.	Schemnitz (1).	Przibram (2).	Freiberg (3).	Cornouailles (4).	Guarisamey (5).	Tres Puntas (6).
—	—	—	—	—	—	—
Argent.....	72,43	68,55	69,99	72,01	64,29	64,30
Antimoine..	0,25	11,53	8,39	5,46	5,09	4,20
Arsenic....	6,23	?	1,17	3,41	3,74	4,10
Soufre.....	16,83	15,55	16,35	15,87	17,04	16,10
Cuivre.....	3,04	»	4,11	»	»	»
Fer........	0,33	»	0,29	»	»	»
Zinc.......	0,59	»	»	»	»	»
	99,70	95,63	100,30	96,75	90,16	88,70

On remarquera combien ces nombres diffèrent peu de ceux qu'on a cités plus haut pour la stéphanite $5\,AgS + SbS^3$; aussi doit-on considérer la, ou plutôt les polybasites comme se rapportant au type de la stéphanite, $5\,RS + MS^3$, R désignant Ag ou Cu, M désignant Sb ou As.

Le système de cristallisation est d'ailleurs le même pour les deux composés, et l'angle de prisme est peu différent. On pourrait encore rattacher à ce groupe des polybasites la grande famille des cuivres gris ou falherz.

Cette famille comprend, en effet, des sulfures complexes des mêmes métaux, mais ils se distinguent des polybasites par deux caractères :

1° Leur formule générale paraît être :

$$4RS + MS^3,$$

les lettres R et M désignant les mêmes métaux que précédemment;

2° L'argent n'est plus contenu qu'en petite quantité dans les cuivres gris; c'est par exception qu'on en trouve de 20 à 30 pour 100; généralement, il n'y en a que 1 à 1,5 pour 100, et souvent moins. Ces minerais, qui sont abondants, se trouvent donc à la limite des minerais riches et des minerais pauvres; le plus fréquemment, ce sont des minerais pauvres, le métal R étant surtout du

(1) Analyse de H. Rose.
(2) Analyse de Tonner.
(3) Analyse de H. Rosé.
(4) Analyse de Joy.
(5) Analyse de H. Rose.
(6) Analyse de Domeiko.

cuivre. Aussi traiterons-nous en détail des cuivres gris argentifères dans le chapitre consacré aux minerais abondants et pauvres.

Castillite. — Ce composé se rencontre au Mexique; il est cristallin, à éclat métallique. Sa densité varie de 5,186 à 5,241. Ce qui le caractérise, c'est l'absence complète d'arsenic et d'antimoine.

Rammelsberg en a publié l'analyse suivante :

Argent	4,66
Cuivre	41,11
Zinc	12,09
Plomb	10,04
Fer	6,49
Soufre	25,65
	100,04

et qui correspond à peu près à :

$$(Cu^2,Ag)S + (Pb,Zn,Fe)S.$$

3° CHLORURE D'ARGENT.

Pendant longtemps, on a considéré le chlorure d'argent comme un minerai fort rare, lorsqu'il fut découvert, en masses considérables, dans le Nouveau-Monde, au Mexique, au Chili et au Pérou. C'est d'ailleurs un minerai très recherché, tant à cause de sa teneur en argent que de la simplicité du traitement métallurgique. Aussi verrons-nous que la découverte des mines américaines modifia profondément les conditions d'existence de cette industrie.

On l'appelle, en France, chlorure d'argent, ou argent corné, ou encore cerargyrite (1).

C'est un composé solide, blanc ou gris, reconnaissable à ce qu'il est très mou, translucide ou transparent. Il se laisse facilement couper à l'ongle ou au couteau, et la tranche fraîche, d'abord incolore et transparente, devient bientôt grise ou brune et opaque.

Sa densité est 5,31 à 5,60; sa dureté est inférieure à 1; il est rayé par le talc.

Les cristaux de chlorure d'argent se rencontrent assez rarement; ce sont des cubes ou des cubo-octaèdres. Le plus souvent il se trouve en masses compactes, plus ou moins mélangé de gangue calcaire ou siliceuse.

Les principales mines où ce minerai abonde sont les suivantes :

En France : Allemont, en Dauphiné, et les anciennes mines de Huelgoat (Bretagne);

En Allemagne : Freiberg, Andreasberg;

(1) De κέρας, corne. C'est l'ancienne *Luna cornea* des alchimistes. Les Espagnols le nomment *Plata cornea;* les Anglais, *Cerargyre* ou *Hornsilver;* les Allemands, *Kerate* ou *Hornsilber.*

En Espagne : Herrerias (province d'Almeria), Horcajo (province de Tolède), Hiendelaencina (province de Madrid);

En Sibérie : Berezofsk, près Kolywan;

En Norvège : à Kongsberg;

Aux États-Unis : au Nevada;

Au Mexique, au Pérou, au Chili, en Bolivie, dans presque toutes les mines argentifères de ces pays.

Voici la composition de plusieurs échantillons :

	Saxe (1).	Sibérie (1).	Pérou (1).
Argent........	67,75	68,0	76,0
Chlore........	27,50	32,0	24,0
Gangue.......	8,00	»	»
	103,25	100,0	100,0

La formule AgCl exigerait :

Argent....... 75,26 Chlore...... 24,74

Domeyko a trouvé en Bolivie (mine Julia, dans le désert d'Atacama) un minerai qui contient à la fois du chlorure de mercure et du chlorure de sodium, à côté d'une forte proportion de chlorure d'argent; en voici la composition :

Argent..................	66,68	91,52
Mercure.................	2,20	
Chlore..................	22,46	
Chlorure de sodium.............		1,75
Peroxyde de fer.................		1,60
Silice insoluble.................		1,07
Carbonate de chaux, perte, etc....		4,04
		99,98

Cet échantillon est un minerai de passage, dont la composition est très voisine encore de celle de l'argent corné, et se rapproche déjà de celle des chlorures doubles, tels que la *bordosite* (chlorure double de mercure et d'argent) et la *hantajaïte* (chlorure double de sodium et d'argent). Nous aurons l'occasion de revenir sur ces composés mixtes lorsque nous parlerons des minerais relativement rares.

Le chlorure d'argent cristallisé a été reproduit dans bien des réactions.

Damour a signalé la netteté de la cristallisation du chlorure d'argent qui se dépose peu à peu par évaporation de sa solution ammoniacale. En opérant dans l'obscurité, on peut avoir de magnifiques octaèdres, incolores et transparents.

Kuhlmann (2) est arrivé à reproduire, non seulement la forme, mais l'apparence cristalline mamelonnée de certains échantillons de chlorure naturel. Ce savant remplit un ballon d'une dissolution de nitrate d'argent, ferme l'orifice

(1) Analyses citées par Jagnaux (*Minéralogie*, p. 613).
(2) *C. R.*, t. XLII, p. 374 (1856).

avec un tampon poreux (tel que amiante, pierre ponce, éponge de platine, laine), et renverse le col du ballon dans un bain d'acide chlorhydrique. Bientôt il se forme à la surface supérieure du bouchon une petite couche de chlorure d'argent précipité, à travers laquelle la réaction continue en donnant naissance à une arborisation d'argent corné, qui étend ses rameaux mamelonnés à travers la dissolution de nitrate d'argent contenue dans le ballon. L'expérience rappelle celles de l'arbre de Saturne ou de Diane. Ce chlorure d'argent artificiel reste blanc dans l'obscurité; demi-transparent, il présente la cassure conchoïdale et vitreuse des échantillons naturels. Il noircit à la lumière.

Debray (1) a proposé, pour l'obtenir bien cristallisé, de dissoudre le chlorure d'argent amorphe dans une solution de nitrate ou de sulfate mercurique; cette liqueur, additionnée d'eau avec précaution, ou lentement refroidie, laisse déposer des cristaux brillants, d'un blanc jaunâtre.

H. Sainte-Claire Deville et Debray ont aussi préparé du chlorure d'argent cristallisé, en exposant le chlorure amorphe à des alternatives répétées de chaud et de froid, en présence d'acide chlorhydrique.

Becquerel (2) a obtenu des cubo-octaèdres de chlorure d'argent, en chauffant pendant longtemps en tube scellé, à 100 ou 150 degrés, une lame d'argent avec de l'acide chlorhydrique.

B. — MINERAIS RARES ET RICHES.

L'étude de ces minerais ne présente pas seulement un intérêt minéralogique, beaucoup d'entre eux se trouvant en assez grande abondance dans quelques localités privilégiées pour servir de base à d'importantes exploitations; mais, en général, ils ne sont pas aussi répandus que ceux qui ont été décrits précédemment. Il est évident, d'ailleurs, qu'il n'existe pas de séparation bien nette entre les minerais courants et les minerais rares, et la division que nous avons adoptée ne se comprendrait pas si elle n'était justifiée par la nécessité de diviser notre tâche en présence de la nature si différente des minerais d'argent.

Nous distinguerons parmi les minerais rares et riches :

1° Amalgame d'argent;
2° Antimoniure d'argent;
3° Arséniure d'argent;
4° Arsénio-antimoniure d'argent;
5° Or natif argentifère;
6° Séléniure d'argent;
7° Tellurure d'argent;
8° Bromure d'argent;
9° Iodure d'argent;
10° Combinaisons doubles, telles que chlorure double d'argent et de sodium, d'argent et de mercure, chloro-sulfure antimonique, etc.

(1) *C. R.*, t. LXX, p. 849 et 995 (1870).
(2) *C. R.*, t. XLIV, p. 938 (1862).

Pour chacun de ces minerais, nous parlerons seulement de l'état naturel et des réactions principales, réservant l'étude métallurgique et l'étude chimique.

1° AMALGAMES D'ARGENT.

On désigne sous ce nom, ou encore sous celui d'*amalgame* ou de *mercure argental* (1), des minerais qui contiennent tous de l'argent associé au mercure, mais les proportions des deux métaux sont assez variables et peu constantes.

Cependant les cristaux les plus nets qui proviennent du Palatinat ont une composition comprise entre :

$$AgHg^2 \text{ et } AgHg^3.$$

La première formule exige : argent, 35,07 (2) ; mercure, 64,93, et la seconde : argent, 26,47 ; mercure, 73,53.

La densité est voisine de 14, ordinairement comprise entre 13,7 et 14,1. La dureté est de 3 à 3,5.

Les cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux ; cette forme n'est pas

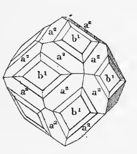


Fig. 8.

toujours simple et porte souvent en même temps les faces de l'octaèdre. On voit aussi les faces du trapézoèdre a^2 et celles d'un cube pyramidé combinées avec celles du dodécaèdre, comme dans la figure suivante :

Ce minerai est blanc d'argent, à éclat métallique, à cassure conchoïdale. Il n'est pas ductile, ce qui suffit à le distinguer de l'argent natif avec lequel on pourrait le confondre, surtout lorsqu'il est en masse compacte.

On trouve souvent au Chili, dans les amas considérables de chlorobromure d'argent qui y sont entassés, un amalgame cristallisé en petits grains métalliques brillants, facilement pulvérisables, qui contiennent beaucoup plus d'argent que l'amalgame précédent. Ce minerai a pour formule Ag^3Il^4.

Domeyko (3) a également signalé un amalgame de formule Ag^5Hg^3 cubique

(1) En allemand, *Amalgam silber;* en anglais, *Silver amalgam;* en espagnol, *Plata azogada, amalga de plata, arquerita.*

(2) Klaproth donne pour un échantillon : argent, 36 pour 100 ; mercure, 64 pour 100.

(3) *Ann. mines* [6], t. V, p. 457.

ou octaédrique, très malléable, formant des rameaux par groupement des cristaux, et noirci à la surface. On le rencontre dans les mines de la Rosilla, département de Copiapo. Sa composition est : argent, 65,1 ; mercure, 34,9. La formule Ag^5Hg^3 demanderait : argent, 64,28 ; mercure, 35,72.

Dans les Cordillères, entre Huasco et Copiapo, on a trouvé une masse d'amalgame pesant 9 à 10 kilogrammes, actuellement déposée au musée national du Chili. Son analyse a donné :

Argent...........	79,4	
Mercure..........	20,6	(Domeyko),

ce qui correspond à Ag^7Hg^2. On a donné à ce minerai le nom de *domeykite*.

Un autre amalgame, encore plus riche en argent, a été rencontré à Arqueros près Coquimbo (Chili) et a reçu le nom d'*arquérite*. Sa composition est:

Argent.............	86,63
Mercure............	13,37

ce qui correspond à la formule Ag^6Hg. Sa densité est 10,8 ; sa dureté, 2 à 2,5. Il est blanc d'argent, très malléable. Ses cristaux sont cubiques ou octaédriques. On le rencontre dans une gangue de barytine ; il forme le principal minerai d'Arquéros, où il est quelquefois associé à la cobaltine, qui lui communique une belle couleur rose. D'après Roswag, les mines d'Arquéros ont produit 49 650 kilogrammes d'argent pendant les cinq années qui ont suivi leur découverte. Les minerais étant traités par l'amalgamation, on ne soupçonna pas pendant longtemps la présence du mercure, qui y est cependant contenu d'une manière constante.

L'arquérite a été signalée aussi à Kongsberg, où on a trouvé des cubo-octaèdres, en même temps qu'un autre amalgame renfermant très peu de mercure, analysé par Pisani ; ce composé a reçu le nom de *kongsbergite ;* sa formule est $Ag^{18}Hg$; elle correspond à : argent, 94,34 ; mercure, 5,65.

Comme on rencontre fréquemment de petites quantités de mercure dans des amas d'argent natif, on peut se demander s'il existe encore d'autres amalgames plus riches en argent ; peut-être se trouve-t-on en présence de traces d'amalgame disséminées dans l'argent. On sait d'ailleurs que les deux métaux paraissent s'unir en proportions quelconques pour former des composés cristallisés dont la forme est toujours dérivée du système cubique, et sur lesquels nous reviendrons en faisant l'étude chimique des alliages d'argent, mais il est raisonnable d'admettre que beaucoup des combinaisons décrites ne sont que des mélanges.

Enfin on a désigné sous le nom d'auro-amalgame un amalgame natif d'argent et d'or ; ce composé qui contient très peu d'argent se rencontre en Californie.

Dans tous les gîtes où on les a signalés, les amalgames d'argent paraissent avoir été formés par des réactions secondaires aux dépens de l'argent et du mercure natifs. On connaît surtout les mines de Sala et Kongsberg en Suède, de Kolywan (Altaï), de Rosenau (Hongrie), d'Almaden (Espagne), d'Allemont en Dauphiné, celles du Chili, qui ont été indiquées plus haut, et de Rosilla

(Atacama, Bolivie). Les plus beaux échantillons de mercure argental proviennent de Mörsfeld et de Moschel-Langsberg en Palatinat.

On a pu reproduire artificiellement un certain nombre d'amalgames d'argent dont plusieurs présentent une forme cristalline et une composition pareilles à celles des composés naturels.

Kopecki (1) a signalé de beaux dodécaèdres allongés, formés par un amalgame d'argent au fond d'une cuve d'amalgamation à Joachimsthal; ces cristaux avaient tout à fait l'aspect des composés naturels, mais l'analyse complète n'en a pas été faite.

Becquerel (2) reproduit des amalgames d'argent en se servant du tube fêlé qui lui a permis de réaliser un grand nombre d'autres synthèses. On verse dans un tube fermé à une extrémité, et portant une fêlure, un mélange de nitrate d'argent et de nitrate de mercure en proportions atomiques égales. Le tube est plongé dans une dissolution de monosulfure de sodium. Peu à peu, il se dépose sur la paroi intérieure du tube, le long de la fente, des cristaux qui sont formés d'amalgame d'argent, sans trace de sulfure. Cette réaction est assez générale et permet d'obtenir de l'argent et d'autres métaux cristallisés, le cuivre par exemple.

E. Dumas (3) eut l'occasion, en 1869, de rencontrer des cristaux artificiels d'amalgame d'argent. 10 kilogrammes de mercure argentifère de la monnaie de Bordeaux, ayant très probablement servi vers 1832 au lavage des cendres provenant de la refonte des écus de 6 francs, ont été filtrés à la peau de chamois. Ce mercure a laissé comme résidu une certaine quantité de cristaux d'amalgame dont les plus beaux ont été recueillis et analysés.

Ces cristaux se rapprochent, par leur composition, du mercure argental naturel. Ils contiennent :

Argent.....	27,4 pour 100.	Mercure......	72,6

Ils renferment en outre quelques traces d'or.

Cette composition est très voisine de celle qu'exige la formule $AgHg^3$.

On connaît d'ailleurs depuis très longtemps l'expérience de l'Arbre de Diane, qui était décrite déjà par les alchimistes et qui permet de reproduire des cristaux d'amalgame. Dans un verre à pied contenant un mélange de nitrate d'argent et de nitrate de mercure, on place un globule de mercure. Au bout de quelques jours, le liquide est traversé par une multitude de cristaux métalliques brillants, implantés à la surface du mercure, et qui s'étendent sous forme de ramification jusqu'à la partie supérieure. La composition de cet amalgame est très voisine de celle des cristaux naturels.

En parlant des alliages d'argent, nous aurons l'occasion de revenir sur ces amalgames, et de discuter les expériences de Joule qui en a préparé un grand nombre, celles de Crookewitt, de Durocher et Malaguti, et de de Souza.

(1) *Jahrb. f. min.*, 1849, p. 317.
(2) Voy. l'article de Becquerel sur l'ÉLECTROCHIMIE (*Encyclopédie chimique*).
(3) *C. R.*, t. LXIX. p. 757 (1869).

2° ANTIMONIURES D'ARGENT.

Nous rencontrons encore dans ce groupe des minerais dont la composition est assez variable et difficile à représenter par une formule unique.

Cependant on désigne généralement sous le nom de *dyscrasite* ou *discrase* (1) (de δύσκρασια, qui signifie mauvais alliage), d'après Leymerie (2), une combinaison dont la formule est comprise entre Ag^3Sb et Ag^6Sb.

D'après les analyses de Domeyko, Forbes, Petersen et Rammelsberg, Percy adopte l'opinion de Petersen, qui admet deux types distincts, l'un :

Ag^3Sb, qui contient, argent : 72,65 pour 100,

et dont la densité est 9,144 ; l'autre :

Ag^6Sb, qui contient, argent : 84,15 pour 100,

et dont la densité est 10,027.

Rammelsberg indique deux types assez différents :

Ag^3Sb (densité, 9,725) ; argent, 72,65 pour 100,
et $Ag^{10}Sb^3$ (densité, 9,851) ; argent, 74,69 pour 100.

D'autres auteurs prennent le résultat brut d'un grand nombre d'analyses qui conduiraient à la formule Ag^4Sb (argent, 78,0 pour 100).

Les cristaux de discrase sont très rares et offrent ordinairement des cannelures qui s'opposent à leur exacte détermination ; on a trouvé cependant des prismes orthorhombiquee de 120 degrés modifiés sur les arêtes *g*. Ils se clivent suivant la base *p* et les arêtes aiguës *e* ; ces clivages persistent même dans les masses à peine cristallines et donnent lieu à une texture lamelleuse.

Ce minerai offre la couleur et l'éclat de l'argent, mais non sa ductilité. Sa dureté est 3,5 ; sa cassure est inégale. Les cristaux sont quelquefois gris ou jaunâtres à la surface.

Le discrase se trouve habituellement disséminé dans du calcaire avec d'autres minerais d'argent. On connaît les gîtes d'Andreasberg au Hartz, de Wolfach dans le pays de Bade, d'Allemont en Dauphiné, de Gualdalcanal, Botija et Plasenzuela en Espagne, de Santa Rosa au Mexique, de Coquimbo au Chili.

Domeyko a rencontré dans les mines de Rosario, au Chili, deux antimoniures d'argent qui contiennent, l'un 94,2 d'argent et 5,8 d'antimoine, l'autre 95,9 d'argent et 4,10 d'antimoine. Les formules de ces deux antimoniures seraient $Ag^{18}Sb$ et $Ag^{26}Sb$.

(1) En anglais, *Antimonide of silver;* en allemand, *Antimonsilber;* en espagnol, *Plala antimonial.*

(2) Pisani donne l'étymologie : δὶς, double, et κρᾶσις, mélange ou alliage.

3° ARSÉNIURES D'ARGENT.

S'il est difficile de classer les antimoniures d'argent et d'y reconnaître un nombre déterminé d'espèces minérales, les caractères sont encore plus incertains pour distinguer les arséniures. En effet, la plupart de ces minerais contiennent, outre l'arsenic et l'argent, d'autres éléments métalloïdes ou métaux, quelquefois à l'état de traces, mais souvent en quantité telle qu'on passe insensiblement d'une espèce à une des espèces voisines.

Si l'on convient de mettre à part les minerais dans lesquels les éléments autres que l'arsenic et l'argent constituent 15 à 20 pour 100 de la masse totale, on peut distinguer deux ou trois types d'arséniure d'argent qui suffisent pour notre classification.

On a rencontré, au Chili, un arséniure qui contient comme impuretés du cobalt et de l'acide arsénieux; il est en outre associé, mais par simple mélange, avec de l'argent natif. Field a donné l'analyse suivante :

Argent	12,56
Arsenic............	66,17
Cobalt.............	3,24
Acide arsénieux.....	17,22
	99,19

C'est un composé cristallin, à éclat métallique, de couleur gris foncé.

On trouve un autre arséniure assez abondamment dans une île du Lac Supérieur appelée Ile d'argent (*Silver Islet*), près de Thunder Bay; il constitue la base des minerais de cette île; il est beaucoup plus riche en argent que le précédent, tout en présentant les mêmes caractères extérieurs. Macfarlane en a donné l'analyse suivante :

Argent	78,34
Arsenic............	5,98
Nickel	12,93
Cobalt.............	2,75
	100,00

Il est associé à des minerais de cobalt et de nickel. En mettant à part l'acide arsénieux contenu dans le premier minerai, on voit que sa composition peut se représenter par la formule :

$$AgAs^4 + CoAs^4;$$

ce serait un arséniure double.

Quant au minerai de l'Ile d'argent, il est difficile d'en formuler la composition, qui correspond à peu près à Ag^9Ni^5CoAs. Il pourrait être plus justement considéré comme de l'agent natif.

On appelle aussi, au Chili, à Copiapo, et surtout à Punta Brava, arséniure d'argent, d'après Forbes, un mélange d'argent natif et d'arsenic, dans lequel

le métal précieux se distingue en fils très fins au milieu de la masse d'arsenic. C'est donc un simple mélange.

Domeyko a signalé un minerai de Bandurias, qu'il a séparé en trois échantillons bien distincts, par simple lévigation.

Premier échantillon. — Grains métalliques :

Argent	82,50
Arsenic	10,10
Antimoine	0,80
Fer	0,30
Cobalt	0,60
Mercure	5,60
	99,90

La formule correspondante serait à peu près :

$$(Ag,Hg,Fe,Co)^6As.$$

Ce minéral pourrait être considéré, comme celui de l'Ile d'argent, comme de l'argent natif.

Deuxième échantillon. — Poudre pesante, d'aspect métallique :

Argent	39,80
Arsenic	27,10
Antimoine	1,00
Fer	13,80
Cobalt	8,30
Nickel	0,60
Gangue	8,20

On peut traduire ces résultats par les deux formules :

$$(Ag,Fe,Co,Ni)^3As \text{ ou } (Fe,Co,Ni)^2As + Ag.$$

La seconde serait celle d'un argent natif associé à un arséniure de fer, cobalt et nickel.

Troisième échantillon. — Poudre terreuse, noir clair.

L'analyse n'a révélé que 1,5 pour 100 d'argent ; c'est une smaltine (CoAs) argentifère.

Enfin, on trouve à Andreasberg, au Hartz, des masses grises, amorphes ou mamelonnées, à cassure grenue, de densité 8, qui ont donné à Klaproth la composition suivante :

Argent	12,75
Fer	44,25
Arsenic	35,00
Antimoine	4,00
Soufre	4,00

ce qu'on peut traduire par la formule :

$$(As,Sb,S)Fe^2 + \tfrac{1}{7}Ag).$$

En présence de l'incertitude des caractères de ce minerai, on peut encore se demander si l'on ne se trouve pas en présence d'un arséniure de fer mélangé d'argent natif.

On voit qu'à part le minerai du Chili, que nous avons cité au début, aucun des autres ne présente des propriétés assez nettes pour servir de type à une espèce minéralogique. Quoi qu'il en soit, les minerais de ce genre sont très recherchés à cause de leur forte teneur en argent et de la simplicité de leur traitement.

4° ARSÉNIO-ANTIMONIURES D'ARGENT.

Nous rangerons dans ce groupe un certain nombre de minerais contenant à la fois de l'antimoine, de l'arsenic et de l'argent et quelques autres analogues, tels que l'argent bismuthal ou chilénite, et quelques autres.

Rammelsberg a analysé des échantillons d'Andreasberg (mine Samson) qui, tout en étant assez voisins comme composition du dernier minerai dont nous venons de parler, en diffèrent cependant assez pour qu'ils puissent être classés à part. Ils sont un peu plus riches en argent et en antimoine ; l'arsenic est aussi en assez grande proportion, tandis que la quantité de fer diminue. Voici leur composition :

Argent	8,80
Fer	24,60
Arsenic	49,10
Antimoine	15,46
Soufre	0,85
	98,81

Soit à peu près Fe (As,Sb,S)$+\frac{1}{10}$Ag.

On appelle quelquefois ce minerai arséniure d'argent ; sa densité est 7,73 ; son éclat métallique.

On voit que, pour ce composé comme pour les précédents, la formule chimique n'est pas certaine.

Domeyko a analysé et décrit un autre minerai exploité à Chañarcillo, au Chili, et dont la composition paraît se rapprocher davantage de celle d'un arsénio-antimoniure d'argent.

Premier échantillon. — Éclat métallique, en grains cristallins dans une gangue de carbonate de chaux :

Argent	53,80
Arsenic	23,80
Antimoine	19,60
Fer	3,00
	100,20

Soit à peu près Ag (As,Sb)$+\frac{1}{8}$Fe.

Deuxième échantillon. — Mêmes caractères extérieurs que le précédent :

Argent	53,30
Arsenic	22,30
Antimoine	21,40
Fer	3,00
	100,00

ce qui correspond à la même formule.

Parmi les minerais analogues aux arséniures et antimoniures d'argent, nous citerons les suivants :

Chilénite ou *Argent bismuthal.*

Ce composé est assez rare; Domeyko l'a rencontré dans les mines de San Antonio del Potrero Grande, au Chili. C'est une substance d'un blanc d'argent, un peu jaunâtre, disséminée en petites lamelles au milieu d'une gangue grise, argileuse, et mélangée de particules amorphes, irisées, d'arséniure de cuivre, Cu^6As (domeykite) et d'argent natif. L'analyse a fourni :

Argent	60,10
Bismuth	10,10
Cuivre	7,80
Arsenic	2,80
Gangue	19,20
	100,00

Le cuivre et l'arsenic se trouvent dans les proportions convenables pour former de l'arséniure de cuivre, Cu^6As; on peut donc admettre que ce minerai est une combinaison (ou un mélange) ayant la formule :

$$Ag^{11}Bi + Co^6As.$$

Dans de nouvelles analyses faites après une séparation plus complète de la gangue, Domeyko a trouvé :

I.	Argent	85,6
	Bismuth	14,4
II.	Argent	84,7
	Bismuth	15,3

La formule $Ag^{11}Bi$ exigerait :

Argent	84,98
Bismuth	15,02

La cassure fraîche a l'éclat de l'argent natif, mais se ternit rapidement à l'air.

Percy rapporte que beaucoup d'échantillons de bismuth du commerce contiennent un peu d'argent et des traces d'or.

Polyarséniure de cuivre et d'argent.

Cet autre minerai a aussi été décrit et analysé par Domeyko, auquel on doit tant d'utiles renseignements sur la géologie et la minéralogie du Chili. Il se rencontre, comme le précédent, à San Antonio. Il est amorphe, mou; sa dureté est 3,5; sa densité, 6,66 à 6,81. Sa composition est la suivante:

Argent	28,98
Oxyde de cuivre	10,02
Cuivre	41,86
Or	6,70
Bismuth	6,91
Gangue	5,01
	99,48

On pourrait encore citer :

La lœllingite (de Lœlling, en Carinthie), qui est un arséniure de fer, FeAs, argentifère ;

Le minerai appelé argent arsénifère, qui contient à peu près 11 pour 100 d'argent et un peu de mercure ;

La kustélite, qui contient à la fois de l'argent, du plomb et de l'or, et qu'on rencontre au Nevada ;

L'auro-amalgame, qui est un amalgame d'or avec un peu d'argent (Colombie et Californie).

5° OR NATIF ARGENTIFÈRE.

Il convient aussi de citer les diverses variétés d'or natif. Il est, en effet, très rare de rencontrer des échantillons d'or natif ne contenant aucune trace d'argent. Déjà, en parlant de l'argent natif, nous avons signalé la présence de l'or dans certains minerais et l'association des deux métaux sous le nom d'*électrum*. Ce nom ne désigne pas une espèce minéralogique définie; mais, d'après les conventions, il représente un alliage contenant à peu près parties égales d'or et d'argent.

A côté de ces minerais qui sont surtout des minerais d'argent, parce que ce métal domine dans l'alliage, il en existe un très grand nombre d'autres que nous devons citer ici, bien qu'ils contiennent moins d'argent que d'or. Dans le traitement métallique on sépare les deux métaux, à moins que l'argent ne soit qu'à l'état de traces. (Voy. *Affinage des métaux précieux*.)

Voici la composition moyenne d'un certain nombre d'échantillons d'or natif; la plupart contiennent, outre les deux métaux précieux, de petites quantités de fer et de cuivre :

	Localités.	Or.	Argent.	Cuivre.	Fer.	Densité.	Observateurs.
Europe.	Transylvanie (cristaux cubiques, jaune très pâle)	64,52	35,48	»	»	»	Boussingault.
	Vœræspatak (Transylvanie)	60,49	38,74	»	»	»	G. Rose.
	Mine Santa Barbara, à Füses (Transylvanie)	84,89	14,68	0,04	0,13	»	G. Rose.
	Kongsberg (Norvège)	28,00	72,00	»	»	»	Fordyce.
	Wicklow (Irlande)	92,32	6,17	»	0,78	16,342	Mallet.
	Rhin	93,00	6,60	0,069	»	»	Daubrée.
Asie.	Sable aurifère de Boruschka, près de Nischne Tagil (Oural)	83,85	16,15	»	»	17,06	G. Rose.
	Idem	91,36	8,35	0,29	»	»	G. Rose.
	Idem	94,41	5,23	0,39	»	»	G. Rose.
	Idem	90,76	9,02	»	»	»	G. Rose.
	Sable aurifère de Czarewo Nicolajewsk, près Miask (Oural)	89,35	10,65	»	»	»	G. Rose.
	Idem	92,47	7,27	0,18	0,08	»	G. Rose.
	Idem de Petropawlowsk, près de Bogowslowsk	86,81	13,10	0,30	»	»	G. Rose.
	Sable aurifère d'Alexander Andrejewsk, près Miask	87,40	12,07	0,09	»	»	G. Rose.
	Mine de Beresow (cristaux)	91,88	8,03	0,09	»	»	G. Rose.
	Cristal de la laverie de Katharinenburg	93,34	6,28	0,06	0,32	»	G. Rose.
	Goruchka, près Nischne Tagil	87,31	12,12	0,08	0,24	»	G. Rose.
	Idem	87,17	12,41	0,05	0,23	»	G. Rose.
	Idem	87,70	12,30	»	»	»	G. Rose.
	Mine de Newiansk	88,65	10,64	0,09	0,35	»	G. Rose.
	Sable aurifère de Perrœ Pawlowsk, près Beresow	92,60	7,08	0,02	0,06	»	G. Rose.
	Idem de Schabrowski, près Katharinenburg	98,76	0,16	0,35	0,05	19,10	G. Rose.
	Ancienne mine de Katharinenburg	92,80	7,02	0,06	0,08	»	G. Rose.
	Mine de Beresow	93,78	5,94	0,08	0,04	»	G. Rose.
	Siranowski	60,98	38,38	»	0,33	»	G. Rose.
	Sable aurifère de Katharinenburg	93,01	6,99	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Miask	93,00	7,00	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Bogowslowsk	88,80	11,20	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Kuschwa	90,30	9,70	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Werch Isetsk	92,70	7,30	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Nichne Tagil	90,73	9,27	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Kaslinski	91,97	8,03	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Newiansk	92,95	7,05	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Sisersk	91,78	8,22	»	»	»	G. Rose.
	Idem d'Ufaley	91,45	8,55	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Schaitansk	95,10	4,90	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Bilimbajewsk	93,54	6,46	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Bewdinski	93,33	6,67	«	»	»	G. Rose.
	Idem de Wsewoledski	89,01	10,99	»	»	»	G. Rose.
	Idem de Bissersk	88,72	11,28	»	»	»	G. Rose.

	Localités.	Or.	Argent.	Cuivre.	Fer.	Densité.	Observateurs.
Asie.	Mine de Hiel	87,40	12,60	»	»	»	G. Rose (1).
	Schlangenberg	64,00	36,00	»	»	»	Klaproth.
	Oural (?)	70,86	28,30	0,84	»	»	»
	Siam, en grains	90,89	8,98	traces.	traces.	»	Terreil.
	Idem, en paillettes	88,57	6,45	1,42	traces.	»	Terreil.
Afrique.	Sénégal, en grains	94,60	5,85	»	(platine 0,15)		Levol.
	Sénégal, en poudre	84,50	15,30	»	(platine 0,20)		Levol.
	Sénégal	86,80	11,80	0,90	»	»	»
	Anamaboc	98,06	1,39	0,15	»	»	»
Amérique.	Sacramento	93,80	6,70	»	»	16,23	Rivot.
	Canada	87,77	12,23	»	»	»	»
	Rivière du Loup (Canada)	89,24	10,76	»	»	16,57	Hunt.
	Rio Cajones	78,00	20,11	»	»	16,54	Forbes.
	Californie	89,60	10,06	0,34	»	»	»
	Idem	96,42	3,58	»	»	»	»
	Idem	90,70	8,80	0,38	»	»	»
	Idem	90,42	9,01	0,87	»	»	»
	Idem	86,57	12,33	0,83	»	»	»
	Idem, pépite de 143 grammes (2)	92,63	6,83	0,54	traces.	»	De Forcrand.
	Porpez (Brésil)	85,98	4,17	»	(palladium 9,85)		Berzelius.
	Marmato, près la Vega de Supia, province de Popayan, en Colombie (3)	73,45	26,48	»	»	12,666	Boussingault.
	Cristaux de Titiribi, province d'Antioquia (Colombie)	76,41	23,12	0,03	»	»	G. Rose.
	Idem	74,00	26,00	»	»	»	Boussingault.
	Malpaso, près Mariquita, Colombie	88,24	11,76	»	»	14,706	Boussingault.
	Grains irréguliers de Rio Sucio, près Mariquita	87,94	12,06	»	»	14,69	Boussingault.
	Cristaux octaédriques jaune pâle de la Otra-Mina, près Titiribi	73,40	26,60	»	»	»	Boussingault.
	Cristaux jaunes del Guano, près Marmato	73,68	26,32	»	»	»	Boussingault.
	Or rougeâtre de Llano	88,58	11,42	»	»	»	Boussingault.
	La Baja, près Pamplona	88,15	11,85	»	»	»	Boussingault.
	Ojas Auchas, province d'Antioquia	84,50	15,50	»	»	»	Boussingault.
	Pépites de la Trinitad, près Santa Rosa de Osos	82,40	17,60	»	»	»	Boussingault.
	Santa Rosa de Osos, province d'Antioquia, pépite jaune pâle	64,93	35,07	»	»	14,149	Boussingault.

(1) Les analyses de Rose sont extraites d'un mémoire de ce savant (SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'OR NATIF, *Annales des mines* [3], t. V. p. 157), où il rend compte des résultats d'un voyage qu'il fit en Sibérie, avec de Humboldt, en 1829.

(2) Cette pépite fait partie de la collection minéralogique de la Faculté des sciences de Caen.

(3) Fragment trouvé par Boussingault dans l'intérieur d'un morceau de pyrite, joli groupe de cristaux, en octaèdres et cubes jaune pâle.

	Localités.	Or.	Argent.	Cuivre.	Fer.	Densité.	Observateurs.
Amérique.	Échantillons riches de l'Hôtel des monnaies de Bogota (Colombie), composition moyenne.........	92,00	8,00	»	»	»	Boussingault.
	La Vega de Supia........	82,10	17,90	»	»	»	Boussingault.
	Mine de Sebastiana, à Marmato, cristaux..........	74,40	25,60	»	»	»	Boussingault.
	Or en lames de la mine de San Barthalomé, à Quiebralomo..............	91,90	8,10	»	»	»	Boussingault.
	Giron..................	91,90	8,00	»	»	»	Boussingault.
	Bucaramanga............	98,00	2,00	»	»	»	Boussingault (1).
	Punitaqui (Chili).........	91,62	7,79	0,23	0,21	»	Domeyko.
	Andacollo (Chili).........	96,00	3,10	0,16	0,13	»	Domeyko.
	Idem..................	93,15	6,72	0,15	0,03	»	Domeyko.
	Idem..................	91,80	7,85	0,17	0,18	»	Domeyko.
	Laveries de Casuto (Chili)..	86,60	13,20	0,04	0,18	»	Domeyko.
	Idem..................	84,04	15,39	0,10	0,09	»	Domeyko.
	Guaicu (Chili)...........	85,69	13,75	0,04	0,20	»	Domeyko.
	?....................	88,04	11,96	»	»	»	»
Australie.	Australie...............	99,28	0,44	0,07	0,20 Bismuth 0,01		»
	Pépite d'Australie.........	94,55	5,07	»	3,75	15,60	Golfier-Besseyre.
	Or d'alluvion............	95,48	3,59	»	»	»	Kerl.
	Or de Bathurst...........	95,68	3,92	»	0,16	»	»

D'après Boussingault, l'or et l'argent seraient combinés dans les différents échantillons d'or natif argentifère en proportions variables, mais définies. Ses analyses s'accordent à très peu près avec les formules suivantes :

$AgAu^2$, qui exige :	Au 64,55	Ag 35,45	pour 100.
$AgAu^3$, —	Au 73,19	Ag 26,81	—
$AgAu^5$, —	Au 81,98	Ag 18,02	—
$AgAu^6$, —	Au 84,52	Ag 15,48	—
$AgAu^8$, —	Au 87,92	Ag 12,08	—
$AgAu^{12}$, —	Au 91,61	Ag 8,39	—

Cette dernière formule conviendrait particulièrement aux échantillons de Colombie; Boussingault rapporte le témoignage d'un essayeur de Bogota, qui, pendant une période de quarante années, a trouvé presque constamment cette composition aux fragments d'or natif riches en or.

D'après Rose, au contraire, les deux métaux sont simplement isomorphes et capables de cristalliser ensemble en toutes proportions, sans former de combinaisons définies. La densité est en rapport inverse avec la proportion d'argent contenu, mais elle est toujours un peu plus faible que la densité calculée et augmente un peu après fusion. Ce fait, déjà signalé par Boussingault, est dû, suivant Rose, à la présence de vides remplis d'ocre jaune, tandis que Boussin-

(1) Les analyses de Boussingault sont extraites de deux mémoires de ce savant sur la composition de l'or natif aurifère, *Ann. chim. phys.*, t. XXXIV, p. 408 (1827), et t. XLV, p. 440 (1830).

gault voit, dans la diminution de densité, une confirmation de son interprétation ; cette particularité ne peut être attribuée à des vides, car les alliages en minces lamelles ou en poudre fine ont aussi une densité plus faible.

6° SÉLÉNIURES D'ARGENT.

Le séléniure d'argent pur est une rareté minéralogique ; on peut même dire qu'il est inconnu à l'état de pureté absolu, les échantillons qui ont la formule la plus voisine de AgSe contenant encore plusieurs centièmes de plomb. Sous le nom de séléniures d'argent nous décrirons donc, soit le séléniure proprement dit ou naumannite, soit les combinaisons de ce corps avec les séléniures de cuivre, de plomb ou de thallium.

Naumannite.

Ce minéral a été découvert et décrit par Rose, qui l'a rencontré à Tilkerode, au Hartz. Depuis, Del Rio l'a retrouvé à Taxo, au Mexique. Il est d'ailleurs extrêmement rare. Sa densité est 8 ; sa dureté, 2, 5. Il forme de petits cubes clivables suivant les directions des faces primitives. Il est opaque, noir de fer, à éclat métallique, malléable.

Sa composition est d'après Rose (1) :

Argent............	65,56
Sélénium..........	29,53
Plomb.............	4,91
	100,00

C'est à peu près la composition du séléniure d'argent AgSe avec un petit excès de sélénium, et un peu de séléniure de plomb. La formule AgSe exige :

Argent..... 73,09 Sélénium.... 26,91

La formule des échantillons recueillis par Del Rio, au Mexique, se rapproche davantage de $AgSe^2$.

Berzelius a reproduit le séléniure d'argent à l'état cristallin en chauffant ensemble le sélénium et l'argent ; à une température voisine du rouge, la combinaison se fait avec incandescence ; le séléniure entre en fusion et forme, après refroidissement, une masse noire, brillante, d'aspect métallique, ressemblant au sélénium vitreux.

Margottet (*loc. cit.*) est parvenu à faire la synthèse de ce minéral à l'état de pureté et à l'obtenir nettement cristallisé. La méthode employée est celle qui a été décrite à propos du sulfure d'argent. Le sélénium est placé dans la partie courbe d'un tube de verre qui est traversé par un courant d'azote sec. Ce tube de

(1) *Annalen der Phys. u. Chem.*, t. XIV, p. 471.

verre communique avec un autre tube horizontal chauffé au rouge naissant sur une grille à gaz. Après avoir balayé l'air de l'appareil par le courant d'azote, on chauffe le sélénium dont les vapeurs sont entraînées avec le gaz et réagissent sur le métal. L'argent se transforme ainsi progressivement en séléniure; celui-ci cristallise sur place au fur et à mesure de sa formation.

Dans cette opération, comme dans la préparation du sulfure d'argent, on peut obtenir à volonté de longues aiguilles de forme hexagonale formées par la superposition de cristaux microscopiques, ou des cristaux volumineux isolés les uns des autres. On réalise la première phase de l'opération en chauffant le sélénium assez peu pour n'introduire dans le courant gazeux que des traces de sa vapeur; alors le séléniure d'argent se développe en prismes hexagonaux qui peuvent quelquefois atteindre 2 ou 3 centimètres de longueur; si l'on fait arriver le sélénium par intermittence, ces prismes sont formés de plusieurs parties distinctes, de grosseurs différentes, dont les arêtes sont parallèles, mais non situées sur le prolongement l'une de l'autre.

On obtient, au contraire, des cristaux volumineux en faisant passer le gaz inerte avec une assez grande vitesse et le chargeant de vapeurs de sélénium à son passage dans la partie courbe du tube de verre.

Lorsque l'expérience est convenablement dirigée, on transforme ainsi, sans fusion, un fragment d'argent en un petit nombre de cristaux isolés et assez bien développés pour être facilement mesurés.

Les cristaux obtenus ressemblent au sulfure d'argent; ils présentent nettement les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

Ce composé est gris de plomb, malléable. Son point de fusion est voisin de celui de l'argent. Il n'abandonne du sélénium qu'au-dessus du rouge blanc, mais il est réduit par l'hydrogène au rouge sombre avec production d'argent filiforme, comme il arrive pour le sulfure d'argent.

L'analyse des cristaux artificiels a donné :

	Trouvé.	Calculé pour AgSe.
Argent	72,60	73,09
Sélénium	26,30	26,91

Cacheutaïte.

On donne quelquefois ce nom à un séléniure double de plomb et d'argent qui accompagne, au Hartz, la clausthalite ou séléniure de plomb, PbSe.

Rammelsberg en a donné l'analyse suivante :

Argent	11,67
Sélénium	26,52
Plomb........	60,15
	98,34

qui correspond à peu près à :

$$6\,PbSe + AgSe.$$

Ce minéral n'est pas nettement cristallisé. Il n'a pas été reproduit. Rien ne prouve qu'il constitue réellement une espèce définie.

Enkaïrite.

Ce composé à l'état de pureté aurait pour formule :

$$Cu^2Se + AgSe,$$

et pour composition :

Argent..... 43,03 Cuivre..... 25,30 Sélénium... 31,67

Les divers échantillons analysés contenaient :

	I. Analyse de Berzelius.	II. Analyses de Nordenskiöld (moyenne de trois analyses).	III. Analyse de Berzelius.
	—		—
Argent........ ...	42,73	43,17	38,93
Cuivre.........	25,30	24,66	23,05
Sélénium.......	28,54	32,07	26,00
Gangue........	3,43	0,10	12,02
	100,00	100,00	100,00

Pendant longtemps on n'a connu qu'un seul gîte de ce minerai doublement précieux par l'argent et par le sélénium, c'est la mine de Skrikerum, en Suède. Il s'y présente en masses noires ou grises, opaques, cristallines, dans une gangue calcaire.

Domeyko l'a retrouvé, plus tard, à Aguas Blancas, près de Copiapo, dans les provinces de San Juan et de Mendoza, au Chili, et à Flamenco (1), près Tres Puntas (Atacama).

Margottet a reproduit des substances cristallines analogues à l'enkaïrite en suivant sa méthode générale. On fait passer sur des alliages de cuivre et d'argent, de composition connue, chauffés au rouge sombre, un courant d'azote sec qui entraîne des vapeurs de sélénium. Les deux séléniures se forment et se combinent simultanément, et le séléniure double cristallise.

Voici les résultats de deux séries d'expériences :

PREMIÈRE SÉRIE. — *Composition de l'alliage primitif.*

Argent.......	108
Cuivre.......	64

Composition du séléniure double.

	Trouvé.	Calculé pour $Cu^2Se + AgSe$.
	—	—
Argent......	44,33	42,86
Cuivre......	24,00	25,40
Sélénium ...	31,67	31,74
	100,00	100,00

1) Domeyko, *Ann. mines* [6], t. V, p. 457.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Composition de l'alliage primitif.*

Argent.........	108
Cuivre.........	32

Composition du séléniure double.

	Trouvé.	Calculé pour $Cu^2Se + 2AgSe$.
	—	
Argent......	55,8	54,00
Cuivre......	14,9	16,00
Sélénium ...	29,3	30,00
	100,00	100,00

On voit que dans chacun de ces séléniures doubles on retrouve les mêmes proportions d'argent et de cuivre que dans l'alliage primitif. L'aspect des cristaux est le même; ils appartiennent au système régulier. Il semble donc que les deux séléniures isomorphes peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions.

Crookésite.

C'est encore un minéral de Skrikerum (Suède). Il est d'ailleurs très rare, et beaucoup plus pauvre en argent. C'est un séléniure double de cuivre et de thallium qui contient constamment un peu d'argent et un peu de fer.

Sa densité est 6,9. Son éclat métallique; sa couleur gris de plomb.

Nordenskiöld en a donné les analyses suivantes :

	I.	II.	III.
Argent........	1,44	5,04	5,09
Sélénium......	33,27	30,86	32,10
Cuivre........	46,11	46,55	44,21
Thallium......	18,55	16,27	16,89
Fer...........	0,63	0,36	1,28
	100,00	99,08	99,57

qui correspondent à peu près à la formule :

$$Cu^2Se + (\tfrac{1}{7}Ag.Te)Se.$$

Enfin Domeyko a analysé un minerai du Chili (mine de Descubridora) qui contient :

Argent...........	25,05
Sélénium.........	68,95
Soufre............	4,29
Antimoine........	1,10
Mercure..........	0,01
	99,40

C'est un sulfoséléniure d'argent très riche en sélénium.

7° TELLURURES D'ARGENT.

Nous diviserons ces minerais en cinq groupes :

1° Hessite ou tellurure d'argent, AgTe;

2° Hessite aurifère. Ce minéral contient une petite quantité d'or qui remplace une dose équivalente d'argent;

3° Petzite riche en argent. C'est un tellurure double d'argent et d'or, dans lequel l'argent domine;

4° Petzite riche en or. C'est un tellurure double, dans lequel l'or domine;

5° Calaverite argentifère ou tellurure d'or, $AuTe^2$, dans lequel une très petite quantité d'argent prend la place d'une dose équivalente d'or. Il est, d'ailleurs, très rare de rencontrer des tellurures d'or tout à fait exempts d'argent.

1° *Hessite* (appelée quelquefois *Savodinskite*).

Cette espèce minérale (dédiée au chimiste russe G. Hess) est très rare. On en connaît quatre gîtes : l'un, dans l'Altaï, à Savodinskoï, près Barnaul; l'autre, près de Nagyar, en Transylvanie (1); le troisième, en Hongrie, à Retzibanya; le quatrième, en Californie, mine de Stanislas, comté de Calaveras.

Sa densité varie de 8,3 à 8,6. Son éclat est métallique, sa couleur gris d'acier ou gris de plomb. Sa dureté est 2,5 à 3.

Elle est, le plus souvent, en masses grenues, plus rarement en cristaux dont la forme est restée longtemps incertaine. D'après Kenngott, les cristaux sont dérivés d'un prisme orthorhombique; d'après Hess, d'un rhomboèdre; mais il résulte des recherches récentes de Schrauf, de Rose, et des expériences synthétiques de Margottet que ce sont des octaèdres réguliers.

Voici les analyses de trois séries d'échantillons :

	I. (G. Rose).	II. (Petz).	III. Rammelsberg.
Argent........	62,42	62,32	64,5
Tellure	36,96	36,89	33 »
Fer...........	0,24	0,50	»
	99,62	99,71	97,5

L'échantillon I provient de Savodinskoï, en Sibérie; l'échantillon II, de Nagyag, en Transylvanie; l'échantillon III, de Retzibanya, en Hongrie.

La formule AgTe exigerait :

Argent......... 62,7 Tellure....... 37,3

On peut reproduire facilement le tellurure d'argent en chauffant ensemble le

(1) Encore la plupart des échantillons de cette localité sont-ils un peu aurifères; nous les rangeons dans la classe suivante.

tellure et l'argent. La combinaison se fait en dégagent assez de chaleur pour faire fondre le tellurure qui prend naissance. On obtient alors, après refroidissement, une masse noire, brillante, cristalline.

Margottet l'a préparé en cristaux très nets par sa méthode générale.

Malgré la température élevée à laquelle il est nécessaire de porter le tellure pour le réduire en vapeur, cette opération peut s'exécuter, comme pour la synthèse du séléniure, dans un appareil de verre. La courbure du tube où se trouve le tellure est chauffée à la plus haute température possible, au moyen d'un bec Bunsen. Un courant d'azote entraîne vers l'argent les vapeurs de tellure à mesure qu'elles se forment. Il suffit de maintenir l'argent à une température assez élevée pour que le tellure ne cristallise pas sur les parois du tube de verre; toutes les vapeurs de tellure sont alors absorbées par le métal.

A mesure qu'il prend naissance, le tellurure cristallise à la surface des morceaux d'argent; il apparaît sous forme de petites pointes brillantes, qui s'accroissent tant que l'on fait passer des vapeurs de tellure. Les cristaux dont elles sont formées ne sont pas discernables tout d'abord; mais, au bout de quelques instants, on distingue nettement leurs faces triangulaires; ce sont des chapelets d'octaèdres réguliers, rappelant assez exactement les groupements des cristaux de silicium. Mais ces cristaux se séparent facilement, et leurs faces sont assez nettes et brillantes pour que les angles puissent être mesurés avec précision. Quel que soit l'angle dièdre que l'on mesure, on trouve toujours, pour sa valeur, 109° 28′, c'est-à-dire l'angle caractéristique de l'octaèdre régulier; les différences observées sont inférieures à 1 minute.

Le tellurure d'argent artificiel est moins malléable et de couleur plus foncée que le séléniure. Son point de fusion est un peu plus élevé. Il est partiellement décomposé à une température supérieure au rouge blanc; l'hydrogène le réduit au rouge, et donne naissance à de l'argent filiforme. Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour AgTe.
Argent.......	62,13	62,7
Tellure......	36,80	37,3
	98,93	100,0

2° *Hessite aurifère.*

Sous le nom d'hessites aurifères, nous citerons des minerais qui se composent, pour la plus grande partie, de tellurure d'argent avec une très petite quantité d'or, sans que la dose de ce dernier métal soit assez considérable pour qu'on puisse admettre qu'il y ait combinaison des deux tellurures.

Les minerais de Nagyag, qui sont presque toujours un peu aurifères (habituellement moins de 1 pour 100 d'or), font partie naturellement de cette classe. Il en est de même des hessites aurifères du Red Cloud, au Colorado. Dans le gisement de Nagyag, le minerai conserve l'aspect ordinaire de la hessite; au Colorado, il est cristallin, gris de fer, associé souvent avec la pyrite de fer et la barytine.

Voici les analyses de plusieurs échantillons, publiées par Genth :

	NAGYAG.	COLORADO.			
	—	I. Densité = 8,17.	II.	III. Densité = 8,78.	IV.
Argent......	61,55	59,91	60,19	59,68	59,83
Or.........	0,69	0,22	0,20	3,31	3,34
Tellure.....	37,76	37,86	38,07	37,60	36,74
Fer........	»	1,35	1,20	0,15	0,21
Cuivre.....	»	0,17	0,16	0,05	0,06
Plomb......	»	0,45	0,18	»	»
Zinc.......	»	Traces.	Traces.	»	»
Quartz.....	»	»	»	0,18	0,13
	100,00	99,96	100,00	100,97	100,31

3° *Petzites riches en argent.*

Les gisements précédents (Nagyag et Red Cloud), ainsi que ceux de Californie, fournissent des minerais plus riches en or que les précédents, et un peu plus pauvres en argent; toutefois, les deux métaux sont en proportions telles, que le minerai peut être considéré, dans bien des cas, comme une combinaison de tellurures d'or et d'argent. La densité de ces tellurures augmente un peu, à cause de leur plus forte teneur en or; elle atteint 8,7 à 9. On les désigne sous le nom de petzites.

Voici la composition de plusieurs échantillons :

	Nagyag (1) (Transylvanie).	Red Cloud (2) (Colorado).			Mine Stanislas (Californie).		Golden Rule (Californie).	
		I.	II.	III.	I (2).	II (3).	I.	II.
Argent...	46,76	50,56	40,73	40,80	42,14	40,60	41,86	40,87
Or......	18,26	13,09	24,10	24,69	25,63	24,80	25,60	24,97
Tellure..	34,98	34,91	33,49	32,97	32,23	35,40 (?)	32,68	34,16
Fer.....	Traces.	0,36	0,78	1,28	»	»	»	»
Cuivre...	»	0,07	Traces.	Traces.	»	»	»	»
Plomb...	Traces.	0,17	0,26	»	»	»	»	»
Zinc.....	»	0,15	0,05	0,21	»	»	»	»
Bismuth..	»	»	0,41	»	»	»	»	»
Quartz...	»	0,70	0,62	0,07	»	»	»	»
	100,00	100,01	100,44	100,02	100,00	100,80	99,14	100,00

(1) Analyse de Petz.
(2) Analyse de Genth.
(3) Analyse de Küstel.

Les résultats de ces analyses, traduites en formules chimiques, conduisent à des formules telles que :

$$Au^2Te + 5\,AgTe,$$

pour l'échantillon de Nagyag ;

$$Au^2Te + 8\,AgTe,$$

pour celui de Red Cloud (I), et

$$Au^2Te + 3\,AgTe,$$

pour les autres échantillons, qui ont tous à peu près la même composition.

Ces petzites sont presque toujours amorphes, ou simplement cristallines, d'une couleur variant du gris d'acier au noir de fer, avec irisations.

4° *Petzites riches en or.*

Dans ces petzites, la teneur en or est plus considérable que la teneur en argent. Toutefois, ces composés paraissent appartenir à un type différent de celui des précédents, car ils contiennent beaucoup plus de tellure. Ce fait explique que, bien qu'ils soient beaucoup plus aurifères, leur densité puisse être inférieure à celle des petzites riches en argent. Elle est comprise habituellement entre 8 et 8,4 ; quelquefois inférieure. Leur dureté varie de 1,5 à 2.

Ils se présentent le plus souvent en masses malléables, de couleur gris d'acier clair, à éclat métallique. Leur poussière est d'un jaune de laiton.

Dans certaines localités, on les rencontre à la surface d'une gangue quartzeuse, en aiguilles ou en prismes striés longitudinalement, et qui ont l'habitude de se géniculer ou de se croiser sous des angles de 120 ou de 90 degrés.

Ces cristaux géminés se rangent souvent à la file, de manière à simuler des lignes d'écriture persane ; de là, d'après Leymerie, le nom d'or graphique (1), ou de tellure graphique donné à ce minerai, que l'on appelle plus communément *sylvane* ou *sylvanite* (2), pour indiquer dans quel pays (la Transylvanie) on le rencontre habituellement.

Les prismes de sylvanite appartiennent au système orthorombique ; leur angle est de 94° 26′ (Pisani) (3).

On trouve ce composé dans les mines de Nagyag, et dans celles d'Offenbanya, en Transylvanie. On l'a également signalé dans celles de Red Cloud, au Colorado, et dans celles de Melones et Stanislas (Calaveras, en Californie).

Voici la composition de plusieurs échantillons :

(1) Roswag (*Métallurgie de l'argent*) l'appelle *tellure graphitique*.
(2) En allemand, *Schrifterz*.
(3) Roswag l'indique comme appartenant au système oblique.

	A. (1).	Red-Cloud (2) (Colorado).	Offenbanya (Transylvanie).			
	—	—	I (3).	II (4).	III (4).	IV (4).
Argent....	11,31	13,05	10,00	14,68	7,47	2,78
Or........	26,47	24,83	30,00	24,89	27,10	29,62
Tellure....	58,81	56,31	60,00	55,39	51,52	49,96
Fer.......	»	3,28	»	»	»	»
Cuivre....	»	»	»	»	»	»
Plomb ...	2,75	»	»	2,54	8,16	13,82
Zinc......	»	0,45	»	»	»	»
Antimoine.	0,66	»	»	2,50	5,75	3,83
Soufre....	»	1,82	»	»	»	»
Sélénium..		Traces.	»	»	»	»
	100,00	99,74	100,00	100,00	100,00	100,01

Les échantillons III et IV d'Offenbanya contiennent des quantités notables de plomb et d'antimoine; ils pourraient bien n'être qu'un mélange de sylvanite et d'élasmose, tellurure de plomb et d'or argentifère dont nous parlerons plus loin. Les minéralogistes donnent habituellement à ces tellurures le nom de *mullerine*. Leur forme primitive paraît être un prisme droit d'environ 105 degrés. Quant aux quatre premières analyses, leurs résultats peuvent se traduire facilement en formules. On trouve :

A............ $AgTe + 2\,AuTe^3$,

une partie de l'argent étant remplacée par du plomb ;

Red-Cloud..... $AgTe + 2\,AuTe^3$;
Offenbanya I... $AgTe + 3\,AuTe^3$;
Offenbanya II.. $AgTe + 2\,AuTe^3$.

Cependant Dana attribue à la sylvanite la formule :

$$AgTe^3 + Au^2Te^3.$$

Mais cette formule ne paraît pas acceptable, le composé $AgTe^3$ n'étant pas connu, et son existence ne paraissant pas probable, étant données les analogies du tellure.

Il est vrai qu'on ne connaît pas davantage le tellurure d'or $AuTe^3$, le seul tellurure d'or connu ayant pour composition Au^2Te. Aussi, la question de la véritable formule de la sylvanite reste-t-elle incertaine; nous aurons d'ailleurs

(1) Analyse citée par Pisani (*Minéralogie*, p. 257).
(2) Analyse de Genth.
(3) Analyse de Klaproth.
(4) Analyse de Petz.

l'occasion d'y revenir, en étudiant le tellurure d'argent au point de vue chimique (1).

A ces petzites nous devons rattacher deux autres tellurures qui contiennent assez d'argent pour pouvoir être considérés comme des minerais riches, et qui sont très rares; ce sont l'altaïte et l'élasmose.

Altaïte. — C'est un tellurure de plomb que l'on trouve surtout à Sawodinski (Altaï). Il est blanc, métallique, de densité 8,16. Sa composition est, d'après Rose :

Tellure...............	38,37
Argent...............	1,28
Plomb...............	60,35
	100,00

Il correspond à la formule PbTe.

Élasmose. — Ce minéral, appelé aussi quelquefois nagyagite, se trouve à Nagyag (Transylvanie). Son nom d'élasmose est destiné à rappeler sa structure lamelleuse (de ἐλασμός, lame). Il cristallise en prismes quadratiques, et souvent en cristaux aplatis ou en lames à huit faces. Le clivage est très facile, parallèlement à la base des prismes. Il est opaque, à éclat métallique, gris de plomb, flexible en lames minces. Sa densité varie de 7 à 7,2. Sa dureté est très faible; frotté sur une feuille de papier, il laisse une trace grise comme la mine de plomb.

Klaproth en a donné l'analyse suivante :

Tellure...............	32,20
Or...................	9,00
Argent...............	0,50
Plomb...............	54,00
Cuivre...............	1,30
Soufre...............	3,00
	100,00

Sa formule correspond à un telluro-sulfure de plomb Pb(S,Te) associé à 1/5 environ d'équivalent de tellurure d'or.

On a signalé deux variétés d'élasmose sous les noms de blattérine et de nobilite (en allemand *Silberphyllinglanz*); leur composition est très voisine de celle de l'élasmose.

Dans ses recherches synthétiques sur les tellurures, Margottet a obtenu des combinaisons de tellurure d'or et de tellurure d'argent dont la composition se rapproche de celle des petzites et sylvanites naturelles.

La fusion des deux tellurures en diverses proportions, suivie d'une décanta-

(1) Ludwig Sipöcz a décrit deux tellurures doubles d'or et d'argent, qui auraient pour composition : la sylvanite d'Offenbanya, $5AgTe^2 + 3AuTe^2$(D = 8,0753), et la krennerite : $3AgTe^2 + 10AuTe^2$(D = 8,3533) (*Bulletin de la Soc. de minéralogie*, t. IX, p 189).

tion, ne donne jamais de tellurures cristallisés, mais, en exposant à l'action des vapeurs de tellure des alliages d'or et d'argent de différentes compositions, on peut réaliser simultanément la formation des deux tellurures, leur combinaison et la cristallisation du tellurure double.

On obtient des cristaux très brillants, d'un beau noir de jais; quelle que soit la composition de l'alliage, ces cristaux ont identiquement la même forme, sans avoir la même composition; ce sont des dodécaèdres rhomboïdaux.

Voici quelques expériences et analyses de Margottet :

I. L'alliage primif contient 1 d'or pour 1,10 d'argent (soit 1 équivalent d'or pour 1 équivalent d'argent). La composition du tellurure double est :

Or	30,82
Argent	36,84
Tellure	31,96
	99,62

La formule $Au^2Te + 2(AgTe)$ exigerait :

Or	32,46
Argent	35,76
Tellure	31,78

II. L'alliage primitif contient 1 d'or pour 1,61 d'argent (soit 1 équivalent d'or pour 1,5 équivalent d'argent). La composition du tellurure est :

Or	19,58
Argent	44,16
Tellure	35,15
	98,89

La formule $Au^2Te + 4(AgTe)$ exigerait :

Or	20,67
Argent	45,57
Tellure	33,76

III. L'alliage contient 1 d'or pour 2,61 d'argent (soit 1 équivalent d'or pour 2,5 équivalents d'argent). La composition du tellurure est :

Or	11,40
Argent	52,10
Tellure	34,85
	98,35

La formule $Au^2Te + 8(AgTe)$ exigerait :

Or	11,98
Argent	52,81
Tellure	35,21

IV. L'alliage primitif contenait 1 d'or pour 4,33 d'argent (soit à peu près 1 équivalent d'or pour 4 d'argent). La composition du tellurure est :

Or	8,12
Argent	55,28
Tellure	35,10
	98,50

tandis que la formule $Au^2Te + 12(AgTe)$ exigerait :

Or	8,43
Argent	55,77
Tellure	35,80

Il semble donc que ces deux tellurures sont isomorphes et peuvent s'unir en toutes proportions.

5° *Calavérite argentifère.*

La calavérite pure serait un tellurure d'or ayant pour formule $AuTe^2$ et dont la composition serait :

Or	43,49
Tellure	56,51
	100,00

En fait, les échantillons de calavérite que l'on trouve dans la nature sont toujours un peu argentifères, soit que ce tellurure d'or puisse se combiner avec une très petite quantité de tellure d'argent, soit qu'il y ait isomorphisme et association des deux minéraux en proportions quelconques.

La calavérite argentifère se rencontre surtout en Californie, où elle se présente en masses cristallines jaune de bronze, fragiles et cassantes, souvent associées avec la petzite. Voici deux analyses de Genth qui se rapportent à des échantillons de la mine Stanislas :

	I.	II.
Argent	3,52	3,08
Or	40,70	40,92
Tellure	55,85	56,00
	100,07	100,00

8° BROMURE D'ARGENT.

A l'état de pureté, le bromure d'argent contient :

Argent	57,50
Brome	42,50
	100,00

Il a reçu les noms de *bromite* et de *bromargyrite* ou *bromargyre*. Il cristallise dans le système cubique, en octaèdres d'un vert-olive ou jaunâtre, ou en masses confusément cristallisées de la même couleur.

Sa dureté est 1,5; sa densité, 5,8 à 6.

Il est très rare de trouver le bromure d'argent sans mélange de chlorure. On l'a cependant rencontré dans cet état au Mexique, dans la mine San Onofre, district de Plateros, près Zacatecas, et en France, à Huelgoat (Bretagne). Dans ce dernier gîte, il est associé au chlorure d'argent, mais les cristaux des deux espèces sont distincts. Domeyko l'a aussi rencontré, en 1851, dans certaines mines du Chili, près de Chañarcillo.

Ce minerai communique une coloration verdâtre particulière aux terrains dans lesquels il se trouve abondamment; les mineurs de Zacatecas le nomment *Plata Verde*.

Comme le chlorure d'argent, le bromure se laisse couper facilement au couteau et peut former des copeaux; il est *sectile*.

Becquerel a pu reproduire le bromure d'argent cristallisé en faisant agir l'acide bromhydrique en vase clos sur l'argent métallique. On peut aussi le préparer par évaporation lente de sa dissolution dans l'acide bromhydrique ou par refroidissement de sa dissolution faite à chaud dans le nitrate mercurique.

Chlorobromure d'argent.

Le chlorure et le bromure d'argent, étant des composés isomorphes et très voisins, peuvent se remplacer en proportions quelconques, sans que la forme cristalline et les propriétés physiques soient modifiées. On rencontre, surtout au Chili, ces minerais associés; ils constituent des masses d'aspect résineux, vertes, malléables. Leur densité varie de 5,3 à 5,8, et leur dureté de 1 à 1,5. Les cristaux assez rares qui ont été observés sont cubiques.

Domeyko en a donné les analyses suivantes (1) :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Argent total	65,20	65,40	65,20	67,99	67,00	69,00	67,10
AgCl............	51,00	52,80	51,00	72,90	65,60	81,40	66,40
AgBr............	49,00	47,20	49,00	27,10	34,40	18,60	33,60

Les trois premiers échantillons viennent de Chañarcillo, et leur composition correspond à peu près à la formule :

$$AgCl + AgBr,$$

qui demanderait 65,16 pour 100 d'argent.

Les échantillons V et VII viennent : le premier, de la même localité; le

(1) *Ann. mines* [4], t. VI, p. 153 (1844).

second, de la mine de Quillota, située à près de 200 lieues au sud de Chanarcillo; leur composition peut se représenter par la formule :

$$3AgCl + 2AgBr,$$

qui exigerait 66,98 pour 100 d'argent.

L'échantillon IV (de Chañarcillo) correspond mieux à :

$$2AgCl + AgBr,$$

qui exigerait 68,22 pour 100 d'argent.

Enfin, la formule $5AgCl + 2AgBr$, qui demanderait 69,19 pour 100 d'argent, conviendrait mieux à l'échantillon VI (de Chañarcillo).

Les analyses de Field, sur des minerais des mêmes localités, ont donné des résultats analogues :

	I.		II.		III.	
	Trouvé. —	Calculé pour $2AgCl + AgBr$. —	Trouvé. —	Calculé pour $3AgCl + 2AgBr$. —	Trouvé. —	Calculé pour $AgCl + 3AgBr$. —
Argent..	68,22	68,22	66,94	66,98	61,07	61,06
Chlore..	14,92	14,93	13,18	13,18	5,00	5,01
Brome..	16,84	16,85	19,82	19,84	33,82	33,93
	99,98	100,00	99,94	100,00	99,89	100,00

J. Munro (1) a donné pour l'analyse de l'embolite de Saint-Arnaud (Victoria) les nombres suivants :

Ag... 64,45 Br... 25,84 Cl... 9,70 qui correspond à $AgCl,AgBr$.

On désigne ce chlorobromure sous le nom général d'*embolite*; on donne aussi quelquefois le nom de *mégabromite* aux échantillons qui contiennent plus de 20 pour 100 de brome (analyse III de Field) et de *microbromite* à ceux qui en contiennent moins de 10 pour 100.

A part les gisements de Charñarcillo, au Chili, on connaît encore des mines d'embolite au Mexique et dans le Honduras.

On peut reproduire des chlorobromures cristallisés, analogues aux cristaux d'embolite naturelle, en faisant dissoudre à chaud des mélanges de chlorure et de bromure d'argent dans une dissolution concentrée de nitrate mercurique, et laissant refroidir lentement.

(1) *Chem. News*, 26 février 1886.

9° IODURE D'ARGENT.

L'iodure d'argent, qui a aussi reçu le nom d'*iodite* ou d'*iodargyrite*, a pour composition, à l'état pur :

Argent............	46,00
Iode..............	54,00
	100,00

Les cristaux sont des prismes, hexagonaux, jaunes, surmontés de pyramides hexagonales. Mais il est rare de le trouver cristallisé et exempt d'autres minerais et de matières étrangères. Le plus souvent il est en masses jaune de soufre ou gris jaunâtre, translucides, à éclat résineux. Sa dureté est 1 ; sa densité, 5,5 à 5,7. Comme le chlorure, le bromure et le chlorobromure, il se laisse facilement couper au couteau.

Il ne change pas de couleur lorsqu'on l'expose à la lumière diffuse (Damour) et même à l'action directe du soleil (Domeyko).

Il résulte des analyses de Domeyko, faites sur des échantillons provenant de Rineon de Laja, dans les montagnes de los Algodones, à douze lieues à l'est de Coquimbo (Chili), que les parties les plus riches contiennent encore 31 à 32 pour 100 d'argile, le reste de la matière étant formé d'iode et d'argent. Ce savant y trouva :

Argent........	41,69 pour 100.	
Iode..........	53,10 —	(1).
	94,79	

Damour a repris, en 1853, ces analyses (*Annales des mines*, 5ᵉ série, t. IV,

(1) Ces nombres résultent des analyses publiées par Domeyko, dans les *Annales des mines*, 4ᵉ série, t. VI, p. 153 (1844). En effet, après séparation de l'argile, il trouve dans le résidu, pour 1^{gr},541, 0^{gr},853 de chlorure d'argent correspondant à 0^{gr},6425 d'argent, soit 41,69 pour 100 et la liqueur contenant de l'iode fournit par l'azotate d'argent en excès 1^{gr},37 d'iodure, correspondant à 48,07 pour 100 d'iode pour 1^{gr},541 de matière. Il est probable que ce résidu contenait encore 10 pour 100 environ de matières étrangères, peut-être de l'eau, puisque la somme $41,69 + 48,07 = 89,76$. Pour 100 parties on aurait :

Argent......	46,45
Iode........	53,55
	100,00

Il nous semble du moins que c'est ainsi qu'on doit interpréter les résultats des analyses de Domeyko, qui, on le voit, ne s'écartent que très peu des proportions théoriques. Cependant Damour (*Annales des mines*, 5ᵉ série, t. IV, p. 329 [1853]) attribue à Domeyko les résultats suivants :

Argent.......	0,6425
Iode.........	0,4689
	1,1114

ce qui donnerait, en centièmes :

Argent........	57,81
Iode..........	42,19

Cette opinion nous paraît provenir d'une erreur de lecture.

p. 329) sur des échantillons de Charñacillo qui lui avaient été remis par de Sénarmont. Au milieu d'une gangue calcaire et argileuse, il sépara une matière cristalline, offrant un clivage facile qui conduisait à des lames rhomboédriques, jaune de soufre pâle, tendres, fragiles, de densité 5,707 à + 8 degrés.

D'après Damour, ces cristaux contiennent :

Argent............	45,72
Iode...............	54,03
	99,75

L'iodure d'argent se rencontre au Chili dans les mines de los Algodones, dans celles de Delirio, près Charñacillo; dans plusieurs localités du Pérou; à Hiendelaencina, en Espagne; à Albarradon, près Mazapil (Zacatecas), au Mexique; et dans la mine Cerro Colorado, en Arizona. L'iodure d'argent peut être reproduit en tables hexagonales pareilles aux cristaux naturels, en dissolvant à chaud l'iodure d'argent précipité dans l'acide iodhydrique ou dans le nitrate mercurique, et laissant refroidir (1). Ces cristaux possèdent une propriété curieuse sur laquelle nous reviendrons : ils se contractent sous l'influence d'une élévation de température (2), et deviennent subitement cubiques, en absorbant de la chaleur, lorsqu'on les chauffe à 146 degrés (3).

10° COMBINAISONS DOUBLES.

Nous examinerons dans ce dernier paragraphe un certain nombre de combinaisons doubles ou triples contenant de l'argent, telles que :

1° Chlorure double d'argent et de sodium;
2° Chlorure double d'argent et de mercure;
3° Chloro-sulfure d'argent avec oxyde d'antimoine;
4° Chloro-iodure d'argent avec sulfure d'argent et sulfure de fer;
5° Chloro-iodure d'argent et de mercure;
6° Iodure d'argent et de mercure;
7° Sulfures d'argent et d'autres bases, riches en argent.

1° *Chlorure double d'argent et de sodium.*

Domeyko (4) a décrit sous le nom d'*huantajaïte* un chlorure double d'argent et de sodium trouvé à Huantaya par Raymondi, de Lima. Les analyses qu'il

(1) Debray, *C. R.*, t. XLII, p. 394, et t. LXX, p. 995.
(2) *C. R.*, 1867.
(3) Mallard et Le Chatelier, 1883, *Bull. Soc. Minér.*, t. VI, p. 181
(4) *Ann. mines* [7], t. X, p. 36 (1876).

rapporte et qui ont été exécutées par Raymondi sur plusieurs échantillons ont donné :

Chlorure d'argent......	11
Chlorure de sodium....	89
	100

ce qui correspond exactement à la formule :

$$AgCl + 20\,NaCl.$$

Ce minéral cristallise en cubes; ordinairement disséminé en petites particules cristallines, diaphanes, brillantes, il forme des croûtes minces de ce même aspect sur une gangue calcaire, argileuse, légèrement ferrifère. Sa saveur est salée. Son caractère principal est qu'en jetant une de ces particules incolores et brillantes dans l'eau, il se forme à l'instant un précipité floconneux blanc de chlorure d'argent insoluble. Quand on mouille la pierre imprégnée de huantajaïte, il se produit à la surface une matière laiteuse noircissant à la lumière, ce qui fait donner à ce minéral, par les mineurs du Pérou, le nom de *lechedor* (produisant du lait).

Percy (1) rapporte qu'il reçut, en 1856, un échantillon d'un minerai analogue venant aussi de Huantaya et reconnaissable à cette propriété de se séparer nettement par l'eau en chlorure de sodium qui se dissout et chlorure d'argent insoluble.

C'est, d'ailleurs, un fait bien connu que les chlorures alcalins, en dissolutions concentrées, dissolvent, surtout à l'ébullition, des quantités notables de chlorure d'argent. Wetzlar, qui a étudié ces réactions en 1827, n'est pas arrivé à isoler des composés définis, mais seulement des liqueurs plus ou moins riches en chlorure d'argent et qui précipitent par addition d'eau.

H. Louis (2) reprit cette question, en 1876, dans le laboratoire de Percy, et obtint, par refroidissement des dissolutions saturées et bouillantes de chlorure de sodium dans lesquelles on avait fait dissoudre jusqu'à refus du chlorure d'argent, des cristaux analogues comme aspect physique à la huantajaïte. Ce sont des cubes transparents, ressemblant au chlorure de sodium, à saveur à la fois métallique et salée, inaltérables à la lumière. L'analyse a donné :

Chlorure d'argent........	1,74
Chlorure de sodium......	97,69
	99,43

Il paraît résulter des faits qui précèdent que l'existence du chlorure double d'argent et de sodium comme espèce définie ne saurait être admise sans quelques réserves et que de nouvelles expériences sont nécessaires pour la démontrer.

(1) *Silver and Gold* [1], p. 214.
(2) Percy, *Silver and Gold* [1], p. 63.

2° *Chlorure double d'argent et de mercure.*

Ce minéral, découvert et décrit par Domeyko (1), diffère beaucoup, par ses caractères extérieurs, de toutes les variétés d'argent corné chloruré que l'on trouve au Chili. Sa couleur, dans la cassure fraîche, est d'un brun rougeâtre, jaunâtre, ou d'un brun de cheveux; la couleur change avec le temps, par l'action de la lumière, et devient noirâtre ou presque noire; son éclat dans la cassure est moins vif que celui du chlorure d'argent natif pur, et se ternit vite au contact de l'air, devenant parfois semi-métallique. Le minéral est moins malléable et moins compressible que le chlorure d'argent natif pur; il prend sous le couteau, dans la coupure, un certain éclat corné, et une couleur jaune de miel; il se laisse écraser dans un mortier d'agate et se réduit en une poudre jaunâtre claire.

Il donne, chauffé dans un tube fermé par un bout, un sublimé blanc, et, si l'on ajoute du carbonate de soude, du sublimé de mercure.

Dans deux analyses de la masse amorphe de ce minéral, Domeyko a trouvé :

Argent....................	66,68	91,52
Mercure..................	2,20	
Chlore....	22,64	
Chlorure de sodium..........	1,75	
Sesquioxyde de fer...........	1,60	
Silice (insoluble)............	1,07	
Carbonate de chaux et perte au feu....................	4,04	
	99,98	

En faisant abstraction de la gangue et considérant seulement les rapports de combinaison de l'argent, de mercure et du chlore, on trouve que cette composition correspond à la formule :

$$HgCl + 29\,AgCl.$$

Ce minéral forme de petites masses irrégulières au milieu des amas de minerai d'argent chloruré qui constituent la richesse des mines de Caracoles, situées entre le 23ᵉ et le 24ᵉ degré de latitude, dans le désert d'Atacama, et considérées comme les mines les plus riches de l'Amérique méridionale. Les échantillons provenaient de la mine nommée la Julia.

3° *Chlorosulfure d'argent avec oxyde d'antimoine.*

C'est encore un minéral décrit par Domeyko (2). Ce savant le désigne sous le nom d'*argent antimonié sulfuré bleu,* et le considère comme un mélange

(1) *Ann. mines* [7], t. X, p. 15.
(2) *Ibid.* [7], t. X, p. 19.

intime (ou une espèce d'union) (?) d'argent chloruré, d'argent sulfuré, d'une petite proportion d'argent antimonié, et d'acide antimonique hydraté. On rencontre dans les mines d'argent du Chili, particulièrement dans celles de Lomas Bayas (Copiapo), des minerais argentifères, toujours amorphes, qui ont une couleur bleuâtre plus ou moins foncée. Quelquefois cette couleur est due à une faible proportion de carbonate bleu de cuivre; mais il y a des minerais qui ne contiennent pas de cuivre et qui présentent des nuances bleuâtres du même genre. Dans ce cas, on y trouve toujours de l'argent antimonié sulfuré et du chlorure d'argent.

Domeyko a examiné particulièrement un échantillon de minerai de cette espèce, provenant de la mine la Descubridora, de Caracoles, contenant environ 40 pour 100 d'argent.

Ce minéral est d'un gris bleuâtre, et ressemble, par sa couleur, à certains minerais amorphes de fer phosphaté bleu terreux. Il est tendre, un peu compressible, difficile à casser, terne, mais il prend un peu de poli sous le couteau; sa structure est homogène, à grain fin, et passe à une consistance terreuse; sa cassure est irrégulière, sa poussière bleuâtre.

Trois analyses faites sur divers fragments du minéral ont donné :

	I.	II.	III.
Chlorure d'argent	11,3	11,2	10,3
Sulfure d'argent	45,2	45,5	50,6
Excès de soufre appartenant à l'antimoine.	0,6	1,2	0,9
Acide antimonique et antimoine appartenant à l'argent antimonié sulfuré, qui correspond à l'excès de soufre (par différence).	35,5	34,9	31,2
Perte au feu (au rouge naissant)	7,2	7,2	7,0 (1)
	99,8 (?)	100,00	100,00

D'après Domeyko, ce minéral serait un produit de transformation de l'argent sulfo-antimonié noir de Caracoles (*stéphanite*).

Il est évidemment impossible et inutile de traduire en formule chimique les résultats des analyses précédentes.

4° *Chloro-iodure d'argent avec sulfure d'argent et sulfure de fer.*

C'est encore dans la mine Julia de Caracoles que Domeyko a trouvé ce minéral (2) qui n'est certainement qu'un mélange provenant d'une association assez étrange de chloro-iodure et de sulfure de plomb avec une gangue de carbonates de plomb et de chaux.

Les mineurs de Caracoles le désignent sous le nom de *negrillos*.

Il forme des masses amorphes, noires, tirant un peu sur le bleuâtre, tendres, poreuses, parfois spongieuses, et toujours enveloppées d'une croûte plus dure,

(1) Domeyko fait remarquer que la perte au feu ne représente pas certainement la proportion de l'eau, à cause de la décomposition partielle que peut subir au rouge naissant l'acide antimonique et des changements qui doivent en résulter.

(2) *Ann. mines* [7], t. X, p. 16.

jaunâtre. Les masses noires elles-mêmes ne sont pas homogènes. Domeyko donne, pour leur composition, d'après plusieurs analyses :

Iode	3,57	formant	Iodure d'argent	6,61
Chlore	1,58		Chlorure d'argent	6,32
Argent	40,47		Sulfure d'argent	37,56
Soufre	6,45		Sulfure de plomb	12,15
Plomb	»		»	»
Carbonate de plomb				33,06
Carbonate de chaux				
				95,70

La croûte jaunâtre qui enveloppe ces masses noires ne contient ni argent ni iode; elle est très hétérogène, et se compose surtout de carbonate et d'oxychlorure de plomb.

5° *Chloro-iodure d'argent et de mercure.*

Ce minerai qui paraît avoir une composition mieux définie se trouve à Caracoles.

D'après Domeyko (1), il est amorphe, jaune, noircit à la lumière; de structure grenue, passant au compact. On peut le broyer facilement.

L'analyse a donné :

Mercure	18,0
Argent	14,8
Iode	9,3
Chlore	4,7
Gangue (par différence)	53,2
	100,0

La gangue contient du sulfate de baryte et du sulfate de plomb. En ne considérant que les proportions relatives de chlore, d'iode, de mercure et d'argent, Domeyko pense que tout le mercure est combiné à l'iode pour former un sous-iodure, et tout le chlore à l'argent, pour donner :

Chlorure d'argent	19,5 pour 100
Sous-iodure de mercure	27,3 —

ce qui correspond à peu près à la formule :

$$AgCl + Hg^2I.$$

Il paraît que ce minerai est très abondant dans les mines de Caracoles, mais qu'on l'avait confondu jusqu'à ces dernières années avec les autres minerais chlorurés d'argent et envoyé avec eux aux usines d'amalgamation.

(1) *Ann. mines* [7], t. X, p. 31.

6° *Iodure double d'argent et de mercure.*

Domeyko a décrit cet iodure double sous le nom de *tocornalite.* On le rencontre dans les mines de Chañarcillo. Il est amorphe, jaune pâle, tendre, passant à la lumière au vert grisâtre, et à la fin au noir. Sa composition est :

Argent	33,80
Mercure	3,90
Iode	41,77
Résidu de silice (gangue)	16,65
	96,12 (1)

Les proportions relatives d'argent, de mercure et d'iode conduiraient à la formule :

$$Hg^2I + 8AgI.$$

7° *Sulfures d'argent et d'autres métaux, riches en argent.*

Il convient encore de citer dans ce dernier paragraphe deux autres minerais riches et rares signalés également par Domeyko et le minerai du Germanium, l'argyrodyte.

Sulfure d'argent mercuriel séléniteux de Caracoles. — Il provient de la mine d'argent la Descubridora où il est assez abondant.

Il est noir, éclatant, cristallisé. Domeyko y a trouvé deux parties :

Sulfate de chaux hydraté (par différence)			68,89
Partie métallique sulfurée.. 31,06	soluble dans l'acide nitrique	Argent	22,32
		Soufre	3,30
	Presque inattaquable par acide nitrique	Argent	2,77
		Mercure	0,61
		Antimoine	1,10
		Soufre	0,96
			99,95

La partie soluble dans l'acide nitrique a exactement pour composition AgS. C'est donc du sulfure d'argent presque pur, avec de petites quantités de mercure, d'antimoine et de soufre, et une gangue séléniteuse. Cependant le mode de cristallisation particulière de ce minerai ferait penser qu'on doit en faire une espèce à part.

Fahlerz ou cuivre gris très riche en argent de Huanchaca, en Bolivie. — Ce cuivre gris, signalé par Domeyko, contient 12 à 13 pour 100 d'argent, et

(1) La perte correspond à de l'eau et à un peu d'iode.

constitue la partie la plus riche des minerais très abondants des mines de Huanchaca.

Il forme, comme beaucoup d'autres cuivres gris, des petits cristaux tétraédriques biseautés et d'autres dont les biseaux ont pris toute leur étendue. Mais ces cristaux sont rares et se cachent ordinairement dans les cavités d'une masse amorphe, d'un gris d'acier, à structure grenue. Les minéraux associés, qui sont la galène, le sulfure d'antimoine, la pyrite et la blende, ne renferment que de très faibles proportions d'argent.

Nous n'insisterons pas davantage sur ce cuivre gris exceptionnellement riche en argent, nous réservant de revenir avec plus de détails sur ce genre de composés, ordinairement peu argentifères, en traitant des minerais courants et pauvres.

Argyrodyte (1). — Pendant l'été de 1875, on a découvert dans la mine dite du « Prince du Ciel », à Freiberg, un minerai d'argent riche, d'apparence particulière, très rare, auquel on a donné le nom d'argyrodyte.

L'analyse fournissait :

Mercure............	0,21 pour 100
Argent.............	73 à 75 —
Soufre.............	17 à 18 —
Arsenic, fer.........	traces

et indiquait constamment une perte de 6 à 7 pour 100.

La différence est due à un nouvel élément, le *Germanium*, corps simple, analogue à l'antimoine. Malgré la grande richesse en argent de ce minerai, sa très grande rareté fait qu'on ne l'a recherché que pour en extraire le germanium.

C. — MINERAIS COURANTS ET PAUVRES.

Ces minerais ne contiennent que quelques centièmes ou quelques millièmes d'argent, mais sont encore exploitables. Ce sont de beaucoup les plus fréquents. Nous aurons à étudier successivement :

1° Galènes argentifères;

2° Blendes argentifères;

3° Cuivres gris argentifères;

4° Pyrites cuivreuses et résidus divers argentifères d'usines.

Nous n'étudierons pas spécialement dans ce chapitre certains minerais cependant courants et pauvres qui sont activement exploités, tels que les colorados du Mexique, les négros, les négrillos, les minerais ocreux de Huelgoat, etc., qui sont des associations très variables d'un grand nombre de composés, mais

(1) Clément Winkle, *Berichte*, t. XIX, p. 210.

qui ne constituent pas des espèces chimiques ou minéralogiques spéciales. Nous aurons peut-être l'occasion d'y revenir plus loin, en traitant de la métallurgie de l'argent; mais, pour le moment, nous pouvons les considérer comme des minerais riches (sulfures, chlorures, bromures d'argent), mélangés à des doses considérables de gangues argileuses, calcaires ou ferrugineuses.

1° Galènes argentifères.

En énumérant les minerais rares et riches et les minerais courants et riches, nous avons cité, à côté du sulfure d'argent, qui contient presque constamment des traces d'autres sulfures, des combinaisons d'argyrose avec d'autres sulfures. Ces minerais, qui contiennent des doses notables des sulfures étrangers, principalement du sulfure de plomb, ont reçu des noms différents. Nous avons déjà cité, parmi les minerais courants et riches :

La *schirmerite*, dont la formule chimique est voisine de

$$2(AgS + BiS^3) + PbS;$$

La *castillite*, contenant environ 5 pour 100 d'argent et correspondant à peu près à

$$(Cu^2,Ag)S + (Pb,Zn,Fe)S;$$

La *polybanite*, moins riche en plomb et dont la formule est encore plus variable;

La *brongniardite*, contenant environ 25 pour 100 d'argent et dont la formule paraît être $AgS + PbS + SbS^3$;

La *freieslebenite*, dont la composition est voisine;

La *polytelyte*, $4(Ag,Pb,Zn,Fe),S + SbS^3$.

Tous ces minerais contiennent encore au moins de 2 à 3 pour 100 d'argent. Mais leur association et la complication même de leur formule indique que tous ces sulfures métalliques ont une grande tendance à cristalliser ensemble, ce qui est dû certainement en grande partie aux circonstances qui ont accompagné la cristallisation de ces minerais, mais aussi et surtout à l'isomorphisme du sulfure d'argent et de plusieurs autres, principalement le sulfure de plomb. La conséquence de cet isomorphisme est qu'il est difficile de rencontrer du sulfure d'argent complètement exempt de sulfure de plomb, et qu'inversement le sulfure de plomb contient toujours quelques traces d'argent. Les anciens connaissaient déjà ce caractère de la galène, et les alchimistes l'avaient utilisé pour répéter une de leurs plus belles expériences. La galène ou le plomb lui-même étaient fondus et grillés dans des vases en terre qui absorbaient peu à peu la litharge, et lorsque le plomb était complètement oxydé et que son oxyde avait disparu dans les pores du vase, on montrait au fond du creuset un petit bouton d'argent, très petit, il est vrai, mais qui servait de base à la prétendue démonstration de la transmutation du plomb en argent.

Nous ne devons nous occuper ici que des galènes argentifères, c'est-à-dire de

celles qui ne contiennent que moins de 1 pour 100 d'argent. Ou peut encore très utilement les exploiter pour en retirer le métal précieux, jusqu'à un titre minimum de 0,1 pour 100 et même au-dessous, la limite étant sans cesse reculée à mesure que les procédés métallurgiques se perfectionnent.

Il est difficile de savoir exactement à quel état se trouve l'argent dans ces galènes. Cependant il est très naturel de supposer que le sulfure de plomb en cristallisant a entraîné quelques traces de sulfure d'argent et que ce dernier métal y est contenu, soit à l'état de sulfure simple, soit à l'état de sulfure composé.

Quoi qu'il en soit, la faible quantité d'argent que contiennent les galènes argentifères ne peut enlever au sulfure de plomb ses propriétés caractéristiques. Nous devons d'abord les décrire.

La galène pure contient :

Plomb..............	86,55
Soufre..............	13,45
	100,00

Elle est d'un gris métallique très brillant, surtout dans les cassures fraîches. Les plus beaux échantillons forment des cubes parfaits qui ont souvent plusieurs centimètres de côté, ou des cubes modifiés par les facettes naissantes de l'octaèdre. Quelquefois l'octaèdre domine. Les petits cristaux ont souvent aussi une grande netteté et portent fréquemment les faces du dodécaèdre rhomboïdal. Dans tous les cas, les cristaux possèdent trois clivages égaux et rectangulaires qui conduisent à la forme primitive, c'est-à-dire au cube. Ces clivages peuvent, jusqu'à un certain point, renseigner sur la pureté de l'échantillon ; lorsque la galène est à peu près pure, les clivages sont nets et éclatants ; lorsqu'elle contient des sulfures de fer ou d'antimoine, les surfaces sont ondulées ou chagrinées; enfin, lorsque la proportion de ces sulfures augmente, les clivages sont de plus en plus courts et peu à peu la galène devient grenue, moins éclatante et présente la cassure que l'on nomme *à grains d'acier*.

Dans les mines de galène argentifère, on a constamment remarqué que le minerai en gros cristaux est très pauvre en argent; la teneur en métaux précieux y varie de 0,1 à 0,01 pour 100 et même moins, tandis que les petits cristaux sont plus riches (souvent plusieurs millièmes).

La densité de la galène pure varie de 7,4 à 7,6. Sa dureté est 2,5.

Elle est ordinairement accompagnée de pyrite, de blende, de quartz, de barytine, de calcite, de fluorine, et quelquefois de minéraux provenant de son altération, tels que l'anglésite et la cérusite. Les filons de galène argentifère sont exploités, le plus souvent, dans les terrains schisteux et de transition ; il existe aussi des gîtes de contact au voisinage du granite, et des dépôts de nodules ou de grains dans les grès et les calcaires secondaires.

Le sulfure de plomb fond au rouge ; il se volatilise lentement au rouge blanc. On peut à cette température le distiller dans un courant d'azote; la vapeur se condense en cristaux sur les parois froides. Chauffé en présence de l'air, il s'oxyde en donnant de l'acide sulfureux et de l'oxyde de plomb.

Voici quelques analyses publiées par Jagnaux (1) de plusieurs galènes de Sardaigne :

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Galène..	Plomb.....	73,10	69,26	70,30	76,56	74,10	69,46	72,10	76,38
	Soufre.....	11,21	10,64	10,80	11,83	11,55	10,12	11,24	11,90
Pyrite...	Fer........	1,35	4,35	3,45	1,35	2,98	3,95	4,46	1,80
	Soufre.....	1,64	5,30	4,09	1,64	3,64	4,81	5,44	2,19
Blende..	Zinc........	3,80	3,76	3,60	2,65	3,09	3,93	1,57	1,50
	Soufre.....	1,88	1,24	1,18	1,30	1,52	1,94	0,77	0,75
Sulfure d'antimoine....		0,95	0,65	0,95	0,50	0,45	0,40	0,15	traces
Sulfure de cuivre......		1,23	0,24	0,65	0,25	0,28	0,20	0,18	0,20
Silice...............		4,35	4,56	4,95	3,92	2,37	5,18	4,09	5,26
		99,95	100,00	99,97	100,00	99,98	99,99	100,00	100,00

Quant à l'argent, il atteint à peine quelques millièmes, comme l'indiquent les analyses suivantes dues à Percy et Smith :

Provenance des minerais.	Texture.	Essai par voie sèche. Plomb p. 100.	Argent p. 100.
Yorkshire........	Grain grossier.......	80,5	0,0030
Northumberland..	»	80,0	0,0142
Durham.........	Minerai préparé.....	83,6	0,0120
Derbyshire.......	Grain grossier.......	82,0	0,0040
Somersetshire....	Gros grain..........	69,8	0,0410
Shropshire.......	»	85,3	0,0016
Devonshire......	»	79,2	0,0146
Leicestershire....	»	81,0	0,0050
Cornouailles.....	»	77,3	0,0640
—	»	79,0	0,0316
Ile de Man.......	Minerai préparé.....	78,3	0,1470
—	»	79,4	0,1484
Espagne.........	Grain serré et très fin.	84,2	0,0230
Portugal.........	Gros grain..........	83,4	0,0120
—	Grain grossier.......	55,0	0,2480
France..........	Gros grain..........	80,2	0,3458
—	»	80,5	0,3348
— (Bretagne).	Grain grossier.......	77,0	0,1588
Sardaigne.......	Grain fin............	83,8	0,0106
—	»	79,2	0,0054
—	Grain fin légèrement laminé............	76,5	0,0228
Suisse...........	»	58,6	0,1500
Suède (Sala).....	Gros grain..........	75,2	0,7690

La plupart de ces échantillons contiennent, en outre, quelques traces d'or.

Dans les gîtes français de la Lozère, on trouve (2) des minerais dont la richesse est un peu plus grande, et qui contiennent 100, 200, 400, et quelques-uns de 500 à 600 grammes d'argent par 100 kilogrammes de plomb d'œuvre.

(1) *Traité de minéralogie*, p. 639.
(2) Lan, *Ann. mines* [5], t. VI, p. 401 et suiv. (1854).

Les galènes qui renferment moins de 0,1 pour 100 d'argent ne peuvent être exploitées avantageusement que dans certaines conditions industrielles exceptionnelles. On les désigne souvent sous le nom d'*alquifoux*.

La galène est très commune en Espagne, où elle a été longtemps exploitée par les Romains qui en retiraient l'argent. Elle est aussi très abondante dans un grand nombre de comtés d'Angleterre, en Hongrie, en Belgique, en Prusse, en Hanovre, en Bohême, en Sardaigne, au Chili et aux États-Unis. En France, on cite les gîtes du Finistère (Poullaouen et Huelgoat); de Pontpéan, près de Rennes; de Saint-Sauveur, en Languedoc; de Vienne, en Dauphiné; de Pontgibaud, dans le Puy-de-Dôme; de Villefort et de Vialas, dans la Lozère. On a peu à peu abandonné les exploitations de Giromagny, de Lacroix-aux-Mines et de Sainte-Marie-aux-Mines.

2° Blendes argentifères.

Le sulfure de zinc pur contient :

Zinc	66,72
Soufre	33,28
	100,00

Il cristallise soit dans le système cubique, soit dans le système rhomboïdrique; on le désigne par le nom de *blende* ou de *wurtzite*. La blende seule est assez commune pour être considérée comme un minerai courant et pauvre d'argent. Elle est cubique.

La blende est jaunâtre et transparente, rarement blanche ou incolore ; le plus souvent, elle est assez impure pour devenir brune et translucide, et même noire et opaque. Sa cassure est brillante. Sa dureté est 3,5, et sa densité de 3,9 à 4,2.

La blende cristallise dans le système cubique et présente ordinairement la forme dominante du tétraèdre. Habituellement, ce solide porte à ses quatre sommets des facettes uniques qui conduiraient au tétraèdre inverse. Dans beaucoup de cristaux, les faces du tétraèdre dominant sont pyramidées. Quelques-uns sont maclés parallèlement à une des faces de l'octaèdre.

La blende se rencontre aussi à l'état lamelleux, à l'état saccharoïde, et sous forme de concrétions composées de couches ondulées de différentes nuances.

On trouve la blende :

1° Dans les terrains de cristallisation, où elle se rencontre dans les filons qui traversent le gneiss, le micaschiste, les stéaschistes et les schistes argileux;

2° Dans les terrains de transition, où elle est surtout abondante;

3° Dans les terrains de sédiment inférieur, disséminé en petites parties dans les grès du terrain houiller et dans la houille elle-même; au milieu des arkoses et dans le calcaire pénéen.

Les minéraux qui l'accompagnent habituellement sont la galène, la fluorine, la barytine, la pyrite et un grand nombre de sulfures simples et composés.

Presque tous les gisements que nous avons indiqués plus haut pour la galène argentifère pourraient être cités ici comme gisements de blende argentifère. Les deux sulfures sont, en effet, très fréquemment associés, et il est rare de trouver des blendes complètement exemptes d'argent. Comme il arrive pour la galène, ces minerais ne peuvent être traités avec avantage que lorsque leur richesse en argent dépasse un certain titre minimum variable d'ailleurs avec les conditions de l'exploitation.

3° Pyrites cuivreuses et cuivres gris argentifères.

Le cuivre pyriteux est un des minerais de cuivre les plus abondants. Lorsqu'il contient quelques millièmes d'argent, on retrouve ce métal dans les mattes.

La formule de la pyrite de cuivre pure est $(Cu,Fe),S^2$. Sa composition est

Fer.................	29,82
Cuivre..............	34,81
Soufre..............	35,37
	100,00

On la rencontre le plus souvent en masses compactes ou concrétionnées, et plus rarement en cristaux octaédriques ou tétraédriques d'un jaune d'or foncé, reconnaissables à leurs reflets verdâtres, souvent irrisés. On la désigne souvent sous le nom de *chalcopyrite*. Elle dérive d'un prisme quadratique.

Sa dureté est de 3,5 à 4, et sa densité de 4,1 à 4,3.

On rencontre ce minerai :

En Angleterre, dans des schistes argileux, mélangé avec de la pyrite de fer;

En Suède et en Norvège;

En Allemagne, dans le Hartz et à Freiberg (Saxe);

En Toscane, dans le gîte de Monte-Catini;

En France, dans un grand nombre de gîtes indiqués plus haut pour la galène argentifère;

Aux États-Unis, au Mexique, et surtout au Chili.

Il est fréquemment argentifère.

On peut joindre au cuivre pyriteux un sulfure triple désigné sous le nom de *bournonite* et qui contient :

Soufre..............	19,46
Antimoine...........	26,01
Plomb...............	41,77
Cuivre..............	12,66
	100,00

et souvent un peu de fer, de zinc et des traces d'argent. Nous devons enfin ajouter à l'énumération précédente les cuivres gris argentifères que l'on désigne encore sous le nom de *fahlerz* ou de *panabase*.

Ces minerais sont des sulfures composés d'un grand nombre de métaux. Bien que leur composition soit très variable, on peut cependant la rapprocher d'une formule type qui paraît être :

$$4RS + MS^3,$$

le symbole R désignant le cuivre, l'argent, le mercure, le zinc ou le fer, et le symbole M l'arsenic ou l'antimoine. Ces cuivres gris sont assez voisins d'un autre minerai beaucoup plus riche en argent que nous avons appelé *polybasite* et dont la formule générale serait $5\,RS + MS^3$.

Les symboles R et M désignant les mêmes métaux.

La principale différence entre les deux espèces est due à leur teneur en argent qui atteint 60 et 70 pour 100 dans les polybasites, tandis qu'elle ne dépasse guère 15 à 20 pour 100 dans les falherz et même rarement quelques centièmes, de sorte que les polybasites doivent être classés parmi les minerais d'argent courants et riches et les fahlerz parmi les minerais courants et pauvres.

Bien que la composition chimique des fahlerz soit très variable, ils constituent cependant une espèce minérale bien définie, comme l'indique la constance de leur forme cristalline.

Les cuivres gris cristallisent dans le système cubique, en tétraèdres réguliers qui portent fréquemment les facettes du dodécaèdre rhomboïdal ou du trapézoèdre. Les cristaux sont souvent groupés et maclés, et les faces portent des stries parallèles aux arêtes.

Ce minerai est quelquefois cristallisé, ou bien en masses amorphes à cassure compacte ou grenue. Les variétés compactes ressemblent beaucoup à la bournonite, mais s'en distinguent par l'absence complète de plomb. La couleur ordinaire est le gris métallique plus ou moins éclatant ou le noir.

La dureté varie de 3 à 4,5 ; sa dureté de 4,5 à 5,11.

Certaines variétés très riches en arsenic (plus de 12 pour 100) cristallisent de préférence en dodécaèdres rhomboïdaux, et prennent le nom de *tennantite*.

Voici quelques analyses publiées par Jagnaux (1) et par le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz (2) :

Provenances.	Soufre.	Antimoine.	Arsenic.	Cuivre.	Fer.	Zinc.	Argent.
—	—	—	—	—	—	—	—
Kapnick	25,77	23,94	2,88	37,98	0,86	7,29	0,62
Clausthal	24,73	28,34	»	34,48	2,27	5,55	4,97
Wolfach	23,52	26,63	»	25,33	3,72	3,10	17,71
»	25,50	27,00	»	25,50	7,00	»	13,25
Annaberg	27,75	23,50	»	27,00	7,00	»	10,25
Dillenburg	25,03	25,27	2,26	38,42	1,52	6,85	0,83
Gersdorf	26,33	16,52	7,21	38,63	4,89	2,76	2,37
Poratsch	26,00	19,50	mercure	39,80	7,50	»	6,25
Les Corbières	25,30	25,00	1,50	34,30	1,70	6,30	0,70
Markichen	26,83	12,16	10,19	40,60	4,66	3,70	0,60
Algérie	27,25	14,77	9,12	41,57	4,66	2,24	traces
Schwartz	22,96	21,35	mercure 15,27	34,57	2,24	1,39	traces

(1) *Traité de minéralogie*, p. 721.
(2) T. III, p. 733.

Les variétés très argentifères ont reçu les noms de *freibergite*, *polytélite*, *weisgültigerz*, *grangültigerz*, *schwartzgültigerz*. La variété mercurielle de Schwatz (Tyrol) a été appelée *schwatzite*, et d'autres *spaniolite* et *hermésite*.

Le minerai de Copiapo (Chili), appelé *stylotypite*, est une espèce très voisine. Sa formule serait $3RS + SbS^3$. Il contient :

Argent	8,30
Antimoine	30,53
Cuivre	28,00
Fer	7,00
Soufre	24,30
	98,13

Percy, dans son traité *Silver and Gold* (1), a donné une analyse de fahlerz contenant 13,57 d'argent pour 100, une autre de polytélite de Freiberg contenant 5,78 pour 100 d'argent, et plusieurs analyses de minerais du Pérou, en général moins riches, dans lesquels il a trouvé :

0,0306 0,2755 0,5417 0,5815 1,3406 0,8508 0,6489 1,6530 1,1049 1,6316

pour 100 d'argent.

Le cuivre gris se présente quelquefois en lits, souvent en filons dans les terrains schisteux et les plus anciens terrains sédimentaires. Il accompagne souvent le cuivre pyriteux, les sulfures de plomb, de zinc et d'argent. On le trouve dans presque toutes les régions où existent des filons métallifères.

Les gîtes les plus importants sont ceux de Hongrie, de Transylvanie, de Saxe, du Hartz, de Thuringe, de Nassau, de Westphalie et du duché de Bade. On cite encore le Mexique, le Chili et la Bolivie.

En France, on a trouvé et exploité le cuivre gris à Baigorry, à la Gardette et aux Challanches-en-Oisans, à Alais, à Giromagny et à Sainte-Marie-aux-Mines. En Algérie, on connaît le gîte du cap Mouzaïa.

4° Résidus argentifères et produits d'usine.

Au premier rang des produits d'usines argentifères, nous devons citer les mattes de cuivre qui retiennent souvent une proportion d'argent assez grande pour qu'il y ait avantage à l'extraire.

Ces mattes proviennent du traitement métallurgique des minerais de cuivre les plus communs, c'est-à-dire des minerais sulfurés. Ces minerais sont ordinairement grillés, c'est-à-dire oxydés en partie en présence de l'air, à haute température, puis fondus avec un excès de silice ; la matière fondue et séparée des scories est une *matte* appelée quelquefois *matte bronze*, contenant environ 35 pour 100 de cuivre et 33 pour 100 de soufre. Cette matte bronze est de nou-

(1) T. I, p. 207 et 208.

veau grillée pour permettre l'oxydation d'une partie du soufre et du fer restant et de la totalité de l'arsenic et de l'antimoine retenue par la matte bronze. Après ce second grillage, la matière est de nouveau fondue avec des minerais quartzeux, et donne, après séparation des scories, une nouvelle matte désignée sous le nom de *matte blanche* et retenant 60 à 70 pour 100 de cuivre pour 22 pour 100 de soufre en moyenne. Enfin, la matte blanche est de nouveau fondue en présence de l'air à température élevée. C'est le *rôtissage* de la matte qui fournit le *cuivre brut*. Le cuivre brut contient de 98 à 99 pour 100 de cuivre, puis quelques millièmes de fer, d'étain, d'arsenic et de soufre; si le minerai employé était argentifère, l'argent se retrouverait en totalité dans ces différents produits obtenus successivement : matte bronze, matte blanche, cuivre brut.

D'après Roswag (1), les minerais sulfurés de cuivre les plus répandus sont des sulfures de fer contenant de 2 à 4 pour 100 de cuivre et tenant en argent seulement de 2 à 4 dix-millièmes. Le cuivre brut que fournissent ces minerais contient en moyenne de 0,07 à 0,15 pour 100 d'argent.

Suivant les conditions de l'exploitation et la teneur en argent, on peut avoir intérêt à retirer l'argent, soit des minerais eux-mêmes qui sont alors considérés comme de véritables minerais d'argent, soit des mattes bronzes, soit des mattes blanches, soit même du cuivre brut dans certains cas exceptionnels. En traitant de la métallurgie de l'argent, nous nous occuperons des procédés employés pour la désargentation des mattes.

Lorsque le minerai de cuivre est exceptionnellement riche en cuivre, comme il arrive pour le cuivre natif, il n'est pas rare que cette matière puisse être directement traitée comme minerai d'argent. C'est le cas du cuivre natif du lac Supérieur, qui contient, d'après Hautefeuille :

Cuivre.............	69,280
Argent.............	5,452
Mercure...........	0,619
Gangue............	25,248
	100,599

A côté des mattes cuivreuses et des cuivres bruts argentifères, on doit évidemment citer les mattes plombeuses argentifères, les mattes mixtes, plombo-cuivreuses argentifères, les substances désignées sous le nom de *speiss argentifères*, qui sont des mattes contenant du nickel et du cobalt, et enfin les mattes que l'on désigne sous le nom de *mattes crues*, que l'on obtient soit à Freiberg, soit en Amérique, et qui ne contiennent que du soufre (35 pour 100) et du fer (61 à 65 pour 100) sans autres métaux étrangers, et à peu près un demi-millième d'argent. En Amérique, ces mattes sont ordinairement rejetées comme trop pauvres; on pourra peut-être un jour reprendre, par des procédés plus perfectionnés, l'exploitation de ces résidus.

Citons encore les résidus d'usines appelés *purple ore* ou *blue belly*, tous

(1) Métallurgie du cuivre (*Encyclopédie chimique*), p. 188.

riches en fer, à peu près exempts de soufre, qui contiennent encore plus de 500 grammes d'argent à la tonne (1).

On peut encore ajouter les *schlamms* des laveries, les *fumées* de condensation des fours, les résidus de *chloruration* et de *grillage*, puis les *fonds de coupelles* que l'on détruit lorsqu'elles sont hors d'usage, pour en retirer l'argent qu'elles retiennent, et d'une manière générale tous les débris de four et les matériaux argentifères. Ces minerais d'argent ne sont point négligeables dans une exploitation industrielle.

Enfin les regrets d'orfèvres ou de photographes qui sont souvent d'une exploitation facile et d'une grande richesse, ainsi que les résidus divers des essais industriels.

(1) V. Roswag, MÉTALLURGIE DE L'ARGENT (*Encyclopédie chimique*), p. 78.

CHAPITRE III

PRINCIPAUX GISEMENTS DES MINERAIS D'ARGENT.

Avant d'aborder l'étude des procédés métallurgiques usités pour extraire l'argent de ses minerais, il nous paraît indispensable de faire connaître les principaux pays producteurs, en indiquant l'importance relative des mines de ces pays. Cette énumération nous sera singulièrement facilitée par le consciencieux travail de Roswag, publié dans son ouvrage déjà cité : *les Métaux précieux considérés au point de vue économique*. Nous avons complété ces renseignements au moyen de divers mémoires et relations de voyage que nous avons pu consulter.

1° ANGLETERRE (1).

A. — *Cornwall et Devonshire.*

Mines de plomb argentifère d'Helston. Mines de plomb argentifère de Liskeard, près de Herodsfoot, Huel-Mary-Ann, Redmoor, Tamor. Cette dernière donne de 900 à 2000 grammes d'argent à la tonne ; l'exploitation se fait à 410 mètres de profondeur.

Collington. — Mines de Huel-Vincent, de Huel-Brothers. On y trouve de l'argent et du cobalt.

Cardiganshire et Montgomeryshire. — Galènes argentifères.
La production d'argent de ce district a été de 10175 kilogrammes en 1855 et de 9873 kilogrammes en 1858.

B. — *Irlande.*

Les mines de Wicklow ont fourni 560 kilogrammes d'argent en 1855 et 430 kilogrammes en 1858.

C. — *Ile de Man.*

On y trouve les riches mines de plomb argentifère de Foxdale et de Laxey. On en a retiré, en 1855, 1618 kilogrammes, et en 1858, 1460 kilogrammes d'argent.

(1) V. Roswag, *les Métaux précieux* (1865), p. 55.

D. — *Écosse.*

Les mines de Saint-Michel, au sud-ouest de Truro, et celles de Huel-Betsey sont seules importantes. La production écossaise n'était que de 167 kilogrammes d'argent en 1855 et de 150 kilogrammes en 1858.

E. — *Autres régions.*

On a retiré en outre, en 1858, environ 9000 kilogrammes d'argent des plombs argentifères extraits d'un grand nombre d'autres districts plus pauvres, tels que : Durham, Northumberland, Cumberland, Yorkshire, Derbyshire, Flinsthire et Denbighshire.

La production anglaise totale était, entre 1855 et 1860, de 17 000 kilogrammes d'argent (1) (rendement annuel), en ne comptant bien entendu que les minerais indigènes. La production totale, en tenant compte des minéraux étrangers traités en Angleterre, serait bien plus considérable.

2° FRANCE.

Bretagne.

On connaît en Bretagne deux filons assez riches, près de Morlaix, à Poullaouen et à Huelgoat. On y trouve de l'argent natif, du bromure, du chlorobromure et de la galène argentifère. On a suivi la direction du filon de Poullaouen, par des travaux souterrains, sur une longueur de 1500 mètres, et son inclinaison jusqu'à une profondeur verticale de 250 mètres; ce filon est très ramifié. Le produit de ces deux gîtes s'est élevé jusqu'à 1400 kilogrammes d'argent, mais leur richesse a diminué très rapidement dans les couches profondes, et actuellement ils sont à peu près abandonnés.

Près de Rennes, on connaît les mines de Pontpéan, qui comprennent un filon de galène et de blende argentifère, exploité jusqu'à la profondeur de 130 mètres. Un moment abandonnée à cause des difficultés que présentait l'épuisement des eaux, leur exploitation a été reprise depuis quelques années et fournit annuellement plus de 1000 tonnes de galènes argentifères qui sont traitées à Poullaouen et des blendes argentifères que l'on expédie en Angleterre.

Vosges.

Dans la partie méridionale des Vosges, à Saint-Jean-d'Auxel, se trouvent trois filons de galène argentifère que l'on n'exploite plus.

Mais c'est surtout dans les environs de Sainte-Marie-aux-Mines que se ren-

(1) Voy. pour les détails, *Ann. mines* (1856), 5e série, t. IX, p. 676 et suiv.

contrent les filons puissants de galène argentifère. On cite ceux de Lacroix, de Surlatte et de l'Espérance. Le premier contient, outre la galène, de l'argent rouge et de l'argent natif. Le minerai donne en moyenne 500 grammes d'argent à la tonne. En 1756, ce filon fournissait près de 1500 kilogrammes d'argent, mais il a été abandonné, comme presque tous les filons métallifères des Vosges, par suite de l'envahissement des eaux.

A Giromagny, on trouve des panabases argentifères.

Alpes.

Il existe, dans la région des Alpes, un très grand nombre de filons argentifères dont quelques-uns sont assez riches ; la plupart ont été à plusieurs reprises exploités, puis abandonnés, soit qu'ils manquent d'étendue ou de profondeur, soit que la difficulté des communications ait rendu pendant longtemps l'exploitation difficile ou trop onéreuse.

Le filon de l'Argentière, dans les Hautes-Alpes, donne de 320 à 340 grammes d'argent pour 100 kilogrammes de plomb ; à plusieurs époques, il a été l'objet de travaux assez actifs.

Les mines de Pesey et de Macot sont situées en Savoie, non loin de Moutiers. Le filon de Pesey a rendu 600 kilogrammes d'argent par an, mais le produit a beaucoup baissé.

Les mines de Vienne (Isère) donnent de la galène argentifère. Celles d'Allemont et des Challanches, sur le flanc de la montagne de Belledonne (Isère), à 2000 mètres d'altitude, fournissent de l'argent natif et des sulfures, arséniures ou antimoniures. A la fin du siècle dernier, ce gîte rendait annuellement 500 kilogrammes d'argent. Il a été bien souvent abandonné, puis exploité de nouveau.

Auvergne et Lozère.

Aux environs de Pontgibaud (Puy-de-Dôme), on trouve les galènes argentifères des mines de Pranal, Barbecot, Roure et Rosier. L'extraction du minerai y est particulièrement difficile, à cause de l'abondance de l'eau, et surtout de la présence du gaz acide carbonique qui envahit les galeries et nécessite l'installation de puissantes machines de ventilation. On retire de ces mines, annuellement, plus de 1000 kilogrammes d'argent.

La Lozère, et la partie du département du Gard qui touche à la Lozère, possèdent de nombreux gîtes de galène argentifère. D'après Lan (1), les gîtes sont ainsi localisés :

1° Aux environs de Meyrueis, près de l'Aigoual ;

2° Sur une ligne E.-O. dirigée de Cassagnas vers le collet de Dèze et Portes (Gard) ;

3° Sur une ligne E.-O. de Florac (Lozère) à Chamborigaud et Peyremale

(1) *Ann. mines* (1854), 5e série, t. VI, p. 401 et suiv., et 1855, 5e série, t. VII, p. 351 et suiv.

(Gard), prenant par Cocurès, Bedonès, Pont-de-Montvert, Vialas, c'est-à-dire côtoyant le revers sud des monts Lozère ;

4° Le long d'une ligne reliant Mende et Villefort, sur le revers nord de la Lozère.

La plupart des minerais sont formés de galènes argentifères ; quelques-uns contiennent des cuivres pyriteux. Leur richesse moyenne varie de 100 à 500 grammes d'argent pour 100 kilogrammes de plomb d'œuvre. Le rendement annuel peut être évalué à 600-700 kilogrammes d'argent.

Dans le Gard, à Fallières et à Durfort, on trouve des galènes qui donnent, à Fallières, 130 grammes d'argent pour 100 kilogrammes de plomb d'œuvre.

Se rattachant à la même région, les mines de l'Argentière (Ardèche) ont aussi des gisements de galène argentifère ; on les a exploitées au douzième siècle ; elles sont aujourd'hui abandonnées.

On peut citer aussi, dans la Loire, les mines de Saint-Martin-la-Sauveté, près de Roanne.

Midi de la France.

Les exploitations du midi et du sud-ouest de la France sont très peu importantes. On peut citer les mines de Confolens, dans la Charente (galènes argentifères) ; celles d'Allone, de Grand-Neuville et de Melle, dans les Deux-Sèvres (galènes argentifères contenant un peu de platine) ; celles de Figeac, dans le Lot (galènes argentifères).

Dans l'Aveyron, les gisements de galène argentifère paraissent avoir été exploités anciennement avec activité ; mais on n'a fait jusqu'à présent aucune tentative pour reprendre les travaux. Les échantillons donnent de 125 à 425 grammes d'argent aux 100 kilogrammes.

Dans les Pyrénées, on exploite la mine de Seintein, qui fournit une galène faiblement argentifère.

La production totale en France était, en 1855, de 3500 kilogrammes d'argent.

3° BELGIQUE ET HOLLANDE.

La production d'argent de ces pays est très faible.

Les principaux gisements existent dans le bassin de Liège, à Stolberg, à Verdren, près de Namur, dont la production annuelle, primitivement de 900 tonnes, a beaucoup diminué ; à Sirault, près de Saint-Gislain ; au Bleyberg, près de Moresnet et d'Herberthal, dont les minerais ne contiennent guère plus de 200 grammes d'argent à la tonne.

On extrait également quelques galènes un peu argentifères des filons du Luxembourg, à Longwely, à Bichain, à Durbuy ; et dans la province de Namur, des concessions de Marche-les-Dames, Moisnil, Selain, Mazie.

La production annuelle est représentée seulement par quelques centaines de kilogrammes d'argent.

4° SUÈDE ET NORVÈGE.

Nous possédons sur les gîtes métallifères de ce pays de nombreux renseignements dus aux études de plusieurs savants suédois et aux mémoires étendus de Daubrée et de Durocher, publiés dans les *Annales des mines* (1). Ces derniers savants ont recueilli dans plusieurs voyages, faits en 1839, 1842 et 1845, un grand nombre de détails sur l'exploitation des mines de la Suède et de la Norvège. Il y a, d'ailleurs, peu de contrées aussi riches en dépôts métallifères ;

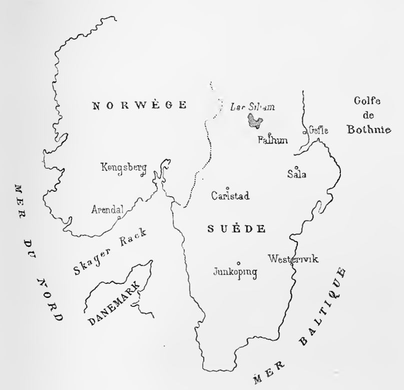


FIG. 9. — Principaux centres d'exploitation des filons argentifères de la Suède et de la Norvège.

aussi donnerons-nous sur les mines d'argent de ce pays quelques renseignements.

La Norvège, la Suède et la Finlande, et même la Laponie, ont beaucoup de caractères géologiques communs ; mais on remarque que ce n'est qu'en Norvège et dans sa partie méridionale qu'il y a de vraies montagnes. Lorsqu'on suit la configuration de ce pays, en partant de Christiansand pour remonter au nord de la Laponie, on voit le relief du sol s'abaisser de plus en plus. C'est aussi

(1) Daubrée, *Ann. mines* [4], t. IV, p. 199 et suiv. (1843); Durocher, *Ann. mines* [4], t. XV, p. 171 et 267 et suiv. (1849).

dans cette partie montagneuse, qui comprend le sud de la Norvège et une partie de la région méridionale de la Suède et de la Finlande, que se trouvent les principaux gîtes métallifères et les mines d'argent. Il existe une vaste zone métallifère allongée à peu près de l'est à l'ouest, et comprise entre le 58e degré et le 62e degré de latitude; elle s'étend depuis Christiansand jusqu'au lac Ladoga. Cet espace énorme se subdivise en plusieurs portions très productives séparées par de nombreux intervalles stériles.

En Suède, si l'on joint par des lignes droites Westervick, sur la mer Baltique, Mänsorp, près de Jonköping, sur le lac Wettern, Carlstad, sur le lac Wenern, Rättwick, sur le lac Siliam, et enfin Gèfle, sur le golfe de Botnie, on obtient un polygone fermé d'autre part par le golfe de Botnie et la mer Baltique, qui embrasse l'espace le plus riche en mines de l'Europe septentrionale.

Les mines argentifères de Suède fournissent toutes l'argent à l'état sulfuré dans des galènes argentifères plus ou moins riches.

Les principales mines qui ont été exploitées sont celles de Falun et de Lõfas, en Dalécarlie, de Sala, de Guldmedshyttan, de Hellefors, en Wesmanie, de Ko et Mellan, en Dalécarlie. En Finlande, on trouve de la galène argentifère à Kémi, près de Tornea. A part ces gîtes de galène argentifère, on rencontre, bien que très rarement, d'autres minerais d'argent; citons notamment l'ancienne mine de Skrickerum, paroisse de Tryserum, en Smalande, où on a trouvé l'enkaïrite $Cu^2Se + AgSe$, minerai où Berzelius a trouvé le sélénium.

On pourrait d'ailleurs citer beaucoup d'autres anciennes mines de galène argentifère, aujourd'hui délaissées, toujours dans la même région; elles ont été abandonnées, soit que les gîtes fussent trop pauvres, soit que le minerai fût concentré principalement près de la surface.

En Norvège, les principales mines sont celles d'Arendal, sur le Skager-Rack, et surtout le célèbre gisement de Kongsberg. Ici le minerai est tout différent; la galène argentifère est relativement rare et l'on trouve surtout l'argent à l'état d'argent natif, soit comme minerai accessoire dans les mines d'Arendal, qui produisent surtout de l'oxyde de fer, soit comme minerai principal dans celles de Kongsberg.

Entrons dans quelques détails sur les exploitations de Kongsberg et de Sala qui sont, en Norvège et en Suède, les plus considérables.

Mines de Kongsberg.

On raconte que, le 16 juillet 1623, un jeune berger nommé Jacob Cristophersen Growold, en faisant paître ses troupeaux dans les bois qui couvrent les hautes montagnes du Nummedal, traversées par la rivière de Lauven, découvrit par hasard les mines de Kongsberg. On fit venir immédiatement des mineurs allemands, et l'exploitation commença la même année.

La richesse des minerais qui en furent tout d'abord extraits détermina le roi de Danemark et de Norvège, Christian IV, à les visiter en personne en 1624; la première mine fut appelée Mine du Roi (Kongens Grube), et le même souverain posa les fondements de la ville de Kongsberg (Montagne du Roi), dans

la vallée du Lauven, à quelques kilomètres de la mine, à la séparation des collines mamelonnées qui s'étendent jusqu'à la mer et des hautes montagnes.

A l'est, entre Kongsberg, Holmestrand et Drammen, se trouve un plateau ondulé, bosselé; mais à l'ouest, sur la rive droite du Lauven, s'élève le Jonsknuden, à 904 mètres (1) au-dessus du niveau de la mer, et 750 mètres au-dessus de Kongsberg. Il se rattache au massif de Bleefield (1362 mètres).

La montagne de Store-Aasen, qui forme le contrefort du Jonsknuden du côté de Kongsberg, renferme les principaux gîtes d'argent. Elle s'abaisse vers le Lauven par des pentes escarpées. A sa partie supérieure, à 500 mètres environ au-dessus de Kongsberg, se trouve une plate-forme sur laquelle sont les mines de Gottes hülfe en der Noth (du secours de Dieu dans le besoin).

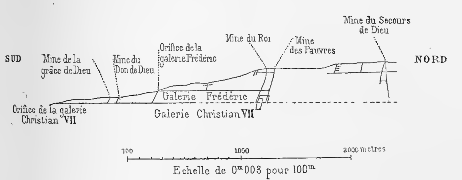


FIG. 10. — Coupe verticale de la montagne de Store-Aasen du nord au sud.

Au milieu des roches schisteuses qui constituent ces montagnes, on rencontre des bandes allongées que l'on peut suivre quelquefois sur une longueur de 20 kilomètres et qui sont remplies de sulfures métalliques, principalement de sulfure de fer. Ces pyrites sont décomposées et forment une matière ocreuse que l'on désigne sous le nom de *fahlbandes* (2). La plupart de ces bandes sont allongées dans la direction du nord au sud, et presque toutes se trouvent sur la rive droite du Lauven (voy. la fig. 11), où elles forment une zone de 5 à 6 kilomètres de largeur moyenne sur une longueur de 28 kilomètres, depuis Liöterud, sur le Dals-Elv, jusqu'à Rustad, sur le Lauven. La plus grande largeur de chaque fahlbande est de 150 à 200 mètres.

Ces fahlbandes sont traversées par des veines argentifères qui sont représentées sur la figure 12 et qui coupent transversalement, presque toujours de l'est à l'ouest, les fahlbandes. Ces veines paraissent se correspondre d'une fahlbande à une autre, mais dans l'intervalle elles sont complètement improductives. L'épaisseur des veines ne dépasse pas quelques centimètres, et elles ont

(1) De Laroquette (*Ann. mines* [3], t. XV, p. 1) donne 878 mètres d'altitude.

(2) De Laroquette écrit *faldbaand*, Daubrée *faldband*, les auteurs allemands *Fallband*. D'après Durocher ce mot doit s'écrire *fahlbande*, le mot fahl désignant toutes les substances qui, longtemps exposées à l'air, ont perdu en s'altérant leur couleur primitive, tandis que les deux mots fall et band correspondent l'un et l'autre au mot français *banc*.



FIG. 11. — Carte du district argentifère de Kongsberg d'après Daubrée (*Annales des mines*, 4e série, t. IV, 1843).

toujours peu d'étendue en longueur, mais on en trouve souvent plusieurs très rapprochées.

Les veines argentifères devenant productives lorsqu'elles traversent les fahlbandes, ce sont ces dernières qui guident le mineur.

Le minerai principal est de l'argent natif, qui constitue plus des quatre cinquièmes du produit annuel. Il est grenu, lamelleux, filiforme, capillaire et quelquefois cristallisé. Dans ce dernier cas, on observe le cube, l'octaèdre ou la forme intermédiaire du cubo-octaèdre; on trouve souvent les cristaux groupés de manière à former des trémies. Quelques-uns sont creux et remplis de calcaire ou de quartz.

Les cristaux sont d'une pureté presque absolue. On y trouve seulement des traces d'arsenic ou d'antimoine, d'or et quelquefois de cuivre ou de mercure.

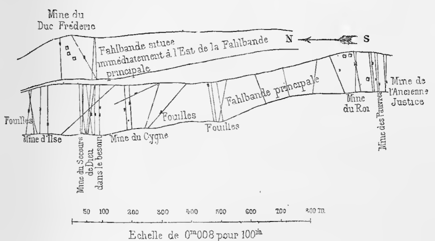


Fig. 12. — Plan de la partie centrale de la Fahlbande la plus importante des environs de Kongsberg et des filons qui traversent cette Fahlbande.

En 1666, on a trouvé à Kongsberg une masse compacte d'argent natif pesant 275 kilogrammes.

Les cristaux les plus nets ont été conservés et formaient aux dernières expositions universelles des collections où l'on pouvait admirer des cubes de deux centimètres de côté.

L'argent sulfuré grenu ou cristallisé (cube, octaèdre ou cubo-octaèdre) est beaucoup plus rare.

On trouve encore plus rarement l'argent rouge, le chlorure d'argent et l'or natif argentifère.

On rencontre aussi accidentellement de la galène, qui est toujours très peu argentifère (au-dessous de 1 loth par quintal, soit 0,03 pour 100).

Les principales mines de Kongsberg sont dans le massif du Store-aasen, qui est compris entre le Lauven-elv, le Kobberbergs-elv, le Jondals et la cime du Jonsknuden; la fahlbande centrale est dirigée moyennement du nord au sud, et sa largeur varie de 120 à 170 mètres. C'est suivant sa longueur qu'on a percé les plus grandes galeries d'écoulement.

Les principales mines qui aient été exploitées sont, en allant du sud au nord :

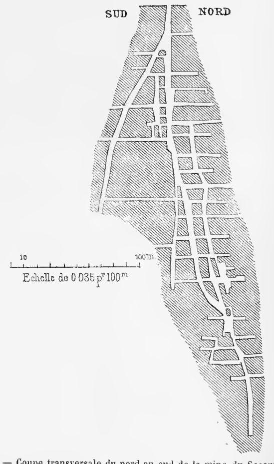


Fig. 13. — Coupe transversale du nord au sud de la mine du Secours de Dieu.

La Grâce de Dieu..............	*Guade Gottes.*
Le Don de Dieu................	*Gabe Gottes.*
La Nouvelle Justice............	*Neue Justiz.*
L'Ancienne Justice.............	*Alte Justiz.*
La Mine des Pauvres...........	*Armen Grube.*
La Mine du Roi................	*Köngs Grube.*
Le Cygne..	*Schwan.*
Le Secours de Dieu dans le besoin.	*Gottes Hülfe inder noth.*
La Mine d'Ilse...........	*Ilse Grube.*
Hans Oldenberg...............	
Le Prince Charles..............	*Prinz Carl.*
L'Étoile du matin..............	*Morgenstiern.*
La Saxe.....	*Saxen.*
Le Trou de la Lumière.........	*Licht Loch.*
Les Sept frères................	*Sieben Brüder.*

Le Prince royal	*Kron Prinz.*
Le Marais.....................	*Morast.*
Frédéric V....................	
Le Prince royal Frédéric........	

Mais beaucoup d'entre elles ont été d'abord exploitées, puis délaissées, pour être reprises plus tard et abandonnées de nouveau; de là les vicissitudes presque sans exemple qu'offre l'histoire de ces mines.

Les gîtes de Kongsberg présentant même à l'intérieur des fahlbandes une succession de massifs riches et de parties pauvres, la production d'argent est faible quand on exploite les parties pauvres; et alors, par suite de la ténacité de la roche encaissante, et de la disposition des travaux qui ont peu d'étendue en longueur et beaucoup en profondeur, les dépenses ne peuvent être payées par les produits; mais la découverte de massifs riches donne lieu immédiatement à d'énormes bénéfices. Ainsi, à 10 mètres au-dessous du niveau où l'exploitation de la mine du Roi avait été abandonnée, on a découvert d'énormes accumulations d'argent natif qui ont fait reprendre les travaux.

Depuis la découverte des mines, en 1623, jusqu'en 1805, elles ont fourni 816000 kilogrammes d'argent, soit une moyenne de 4483 kilogrammes par an.

En 1805, elles furent abandonnées complètement comme étant trop peu productives, puis reprises un peu plus tard.

De 1805 à 1831, l'exploitation, loin de donner des bénéfices, absorba les fortes subventions annuelles allouées par le Storthing; la production fut, pendant cette période, de 26662 kilogrammes, soit annuellement 1025 kilogrammes.

Depuis 1831, le rendement a été meilleur; il atteignait annuellement 8000 à 9000 kilogrammes, mais depuis plusieurs années il est retombé à 1300 à 1400 kilogrammes.

Mines de Sala.

Les mines argentifères de Sala, en Westmanie, sont les plus importantes de la Suède. Elles se trouvent dans un amas considérable de calcaire enclavé dans le gneiss et consistent en filons de galène argentifère mélangée de cuivre pyriteux.

On compte huit à dix bandes métallifères assez rapprochées qui embrassent une étendue en largeur d'une centaine de mètres. La bande centrale la plus importante a 800 mètres de longueur.

L'exploitation a lieu au moyen du puits Drottning, qui est le plus profond; du puits Charles XI, à 300 mètres au nord-ouest du puits Drottning, et du puits de Torge, à 300 mètres au sud-est.

La galène se rencontre soit en grandes lames, soit à facettes moyennes, soit à grains fins, passant à l'état compact. La teneur en argent est de 5 à 40 loths au quintal (0,15 à 1,25 pour 100 d'argent).

La richesse est très variable suivant les zones exploitées, mais ces variations

(1) Voy. *Ann. mines* (1866), 6ᵉ série, t. X, p. 603.

ne sont soumises à aucune loi régulière. Voici, d'après Durocher, la richesse en argent de différents bancs :

Profondeur en toises.	Loths d'argent par quintal de minerai.	Loths d'argent par quintal de galène pure.
28	5,8	14,8 (petits grains).
48	19,8	29,7 (grains fins).
57	37,6	46,8 (gros grains).
86	8,6	12,1 (*Id.*)
101	22,2	25,6 (écailles).
104	6,6	11,0 (gros grains).
115	25,4	29,3 (*Id.*)
128	10,8	36,4 (à facettes).
157	22,8	28,2 (gros cristaux).

On rencontre aussi de la blende argentifère, beaucoup moins riche en argent

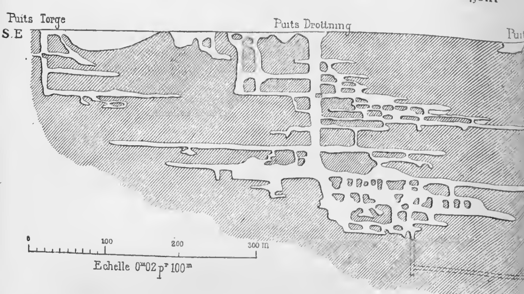


Fig. 14. — Coupe verticale de la mine de Sala suivant une ligne dirigée du N.-O. au S.-E.

que la galène (de 0,015 à 0,020 pour 100 d'argent), et très rarement de l'argent natif en pellicules métalliques, de l'argent antimonié grenu et de l'amalgame.

Le minerai principal étant de la galène argentifère est exploité à la fois pour le plomb et pour l'argent. Durocher donne comme production annuelle 430000 kilogrammes de plomb et 749 kilogrammes d'argent.

L'origine de cette exploitation paraît remonter à une époque très reculée. En 1282, le roi Magnus Ladulas concéda des privilèges aux exploitants, parce que, est-il dit dans l'acte, les anciens titres étaient égarés. On croit que les premiers indices des filons de ces mines furent découverts, sous un arbre déraciné, par l'un des chefs esthoniens, qui envahirent la Westmanie sous Kannt Ericson, en 1187.

Pendant le quinzième et le seizième siècle, les bénéfices furent considérables; mais depuis le rendement devint moindre.

On estime à 348 500 kilogrammes d'argent le poids total de ce métal extrait des mines de Sala pendant les quinzième, seizième et dix-septième siècles, et à 43 062 kilogrammes le poids d'argent extrait de 1700 à 1817. Aujourd'hui, la production est encore de 1200 kilogrammes par an. Elle est donc presque égale à celle de Kongsberg, tandis que pendant les périodes précédentes l'exploitation de Kongsberg, dont le rendement a diminué beaucoup plus rapidement, était plus considérable (1).

On peut évaluer de 1 200 000 à 1 500 000 kilogrammes d'argent le poids total de ce métal extrait des mines de Suède et de Norvège depuis l'origine. Cette production représente une somme de près de 300 millions de francs.

5° ALLEMAGNE ET AUTRICHE-HONGRIE.

Provinces rhénanes.

Les principaux gisements de minerais d'argent sont ceux de la Forêt-Noire; on trouve du cuivre argentifère à Wittichen et Schapbach; on rencontre des mines moins importantes dans quelques autres localités du duché de Bade et du Wurtemberg. Dans le duché de Nassau, on exploite du plomb argentifère à Holzappel, Pfingstwieze, Lœwenburg, Augstbach, sur les bords de la Wied, et à Ehrnthal sur les bords du Rhin. Les mines du duché de Nassau produisent de 8 à 900 kilogrammes d'argent par an; le rendement des autres mines des provinces rhénanes est comparable.

Prusse rhénane.

Les seuls gisements à citer sont ceux de plomb argentifère de Berncastle, à huit lieues de Trèves, sur les bords de la Moselle; de Bleyalf, à trois lieues de Prum, près de la jonction de la Meuse et de la Moselle, et l'exploitation de Stolberg. Le rendement de ces différentes mines est évalué à 8 ou 9000 tonnes de plomb, contenant 200 grammes d'argent à la tonne.

Hesse.

Les mines de pyrites cuivreuses argentifères de Mansfeld, près Rottembourg, fournissent annuellement 5000 kilogrammes d'argent.

Le Hartz ou le Harz.

Ce nom désigne un massif montagneux granitique qui se trouve à la limite du Hanovre et de la Saxe. On trouve dans ce pays un grand nombre de mines

(1) Voy. *Ann. mines* (1868), 6e série, t. XIII, p. 470.

dont quelques-unes, très prospères, sont devenues des centres importants. Les principaux gisements de minerais argentifères du Harz sont : Andreasberg, Clausthal, Zellerfeld, Altenau, Lauthenthal, Wildmann, Grund et Goslar.

Le district d'Andreasberg est le plus riche de tous ; il possède un puits de 1000 mètres de profondeur, sur le filon Neufang. Ce puits est d'ailleurs à peu près stérile à cette profondeur, après avoir donné plus haut de grandes quantités de minerais. On y exploite des galènes argentifères.

Le district de Clausthal comprend un grand nombre de mines dont la plus célèbre, la Dorothée, a fourni 28 millions de bénéfice en un siècle.

Le district de Goslar a des gisements auro-argentifères ; on y trouve la mine de Ramelsberg, découverte en 968.

D'après Roswag, le produit annuel des mines du Harz est de 11 000 kilogrammes d'argent.

Saxe.

Comme en Hanovre, les mines argentifères de la Saxe les plus importantes se trouvent dans une région très montagneuse de peu d'étendue, appelée Erzgebirge, située sur la rive gauche de l'Elbe et sur la frontière de la Bohême. La capitale de ce district est Freyberg ou Freiberg, qui est le centre d'une exploitation importante et très ancienne. Freyberg est situé à huit lieues de Dresde. On cite encore les districts de Johann-Georgenstad, d'Ehrnfriedersdorf, d'Annaberg, de Marienberg, d'Oberwisenthal, de Schneeberg. Les mines de Saint-Georges à Schneeberg sont surtout célèbres ; on y a trouvé une masse d'argent natif pesant plus de 10000 kilogrammes ; on raconte qu'Albert de Saxe, étant descendu dans la mine, fit apporter son dîner sur ce bloc et dit aux convives : « L'empereur Frédéric est sans doute un puissant seigneur, mais convenez que ma table vaut mieux que la sienne. »

Les minerais les plus abondants en Saxe sont la galène argentifère et des cuivres gris argentifères. La teneur moyenne est d'environ 15 kilogrammes à la tonne, avec des traces d'or. La production en argent a été de 27750 kilogrammes en 1856.

Bohême.

La Bohême possède un district important, voisin et rival du précédent, appelé l'Erzgebirge bohémien. On y trouve la célèbre et ancienne mine de Joachimsthal (1), déjà exploitée au quinzième siècle.

On trouve aussi en Bohême, à douze lieues sud-ouest de Prague, le gisement de Pzibram, un des plus importants d'Europe. Il rendait annuellement 11250 kilogrammes d'argent en 1859, et en 1874 plus de 20000 kilogrammes.

L'exploitation de Pzibram est fort ancienne et a constamment donné de très beaux bénéfices. Cependant, au milieu du seizième siècle, à la nouvelle de la découverte des trésors du nouveau monde, elle fut à peu près abandonnée.

(1) C'est, dit-on, du Joachims-Thal (vallée de Joachim) que vient le nom du *thaler*.

Vers la fin du siècle dernier, on remarqua que la richesse du minerai augmentait avec la profondeur, et l'on commença à creuser des puits très profonds. L'un d'eux, le puits Adalbert, conduit à plus de 1000 mètres au-dessous de la surface. Grâce à ces travaux, le rendement croît constamment; en 1800, il était de 771 kilogrammes ; aujourd'hui, il dépasse 20000 kilogrammes d'argent.

Silésie.

Les principales mines de Silésie sont celles de cuivre argentifère de Rudolstadt et de Kupferberg, dans la Resengebirge (montagne des Géants), limitrophe de la Bohême. Elles fournissent de 150 à 200 kilogrammes d'argent par an.

On cite aussi le gisement de Tarnowitz, à quatorze lieues d'Oppeln; on y exploite de la galène et de la calamine. Le rendement annuel est d'environ 500 kilogrammes d'argent.

Hongrie et Transylvanie.

Ces régions sont extrêmement riches en galènes argentifères et pyrites cuivreuses argentifères ; on en retire des quantités considérables de plomb, de cuivre, d'argent et d'or.

Les deux villes les plus importantes de la Hongrie, comme centres métallurgiques, sont Schemnitz et Kremnitz, dans les montagnes des Carpathes, au nord de la Hongrie. La fonderie des minerais de plomb est située à Schemnitz, mais les plombs d'œuvre sont envoyés aux usines de coupellation de Kremnitz, qui est le centre de l'industrie de l'affinage de l'or et de l'argent et du monnayage.

On cite encore, comme districts argentifères importants, Neushol, Schmolnitz et Goelnitz.

Un grand nombre d'autres centres miniers se rencontrent encore dans les montagnes austro-allemandes et plusieurs fournissent des rendements notables d'argent.

Dans le Tyrol, on trouve les mines de cuivre pyriteux argentifère de Kitzbuchel et de Roëhrbuchel. Le rendement annuel de ces gisements est de plus de 1000 kilogrammes d'argent.

En 1856, on estimait la production totale de l'Allemagne, de l'Autriche, de la Hongrie et de la Transylvanie à 80000 kilogrammes d'argent par an.

6° ESPAGNE.

Les mines d'Espagne sont exploitées depuis longtemps; les Phéniciens les connaissaient déjà, et il est probable qu'avant leur arrivée un grand nombre de gisements étaient déjà utilisés. Les Romains tiraient une grande partie de l'argent qui leur était nécessaire des mines d'Espagne, et Pline nous donne de longs détails sur ces exploitations primitives.

A partir du quinzième siècle, ces richesses furent un peu délaissées, à la suite de la découverte du nouveau monde, qui offrait à ce point de vue des ressources inépuisables. On est peu à peu revenu aux mines d'Espagne depuis un siècle, et on a appliqué à leur exploitation les procédés métallurgiques les plus perfectionnés.

La partie nord de l'Espagne ne présente guère que les mines de plomb argentifère de Zamora et de Santander, qui sont relativement peu importantes. C'est surtout dans le centre et dans le midi de l'Espagne que se rencontrent les mines les plus productives.

Centre de l'Espagne.

Dans la Sierra di Guadalajara, on trouve plusieurs centres importants, parmi lesquels les mines de Hien de la Encina, où l'on trouve des chlorures, antimoniures, bromures et sulfures d'argent. En 1862, on en a extrait plus de 11 000 kilogrammes d'argent.

En Estramadure se rencontrent les anciennes mines célèbres de Guadalcanal et de Cazalla, aujourd'hui abandonnées pour celles de Plasenzuela et de Botija, que l'on exploite encore.

Citons encore les mines de la Caroline, dont la production annuelle est de 2000 kilogrammes d'argent; puis celles de Linarès, qui fournissent 5000 kilogrammes.

Un grand nombre d'autres exploitations ont été très actives dans cette partie de l'Espagne, mais sont maintenant délaissées pour cause de stérilité. Des fonderies importantes existent dans beaucoup de villes.

Midi de l'Espagne.

Les mines d'Almagrera ou de la Sierra Almagrera sont les plus connues. D'après Roswag, leur rendement a été très considérable pendant une dizaine d'années :

En 1841........	2 300	kilogrammes	d'argent.
— 1842........	12 798	—	—
— 1843........	32 392	—	—
— 1844........	35 998	—	—
— 1845........	32 618	—	—
— 1846........	30 541	—	—
— 1847........	23 500	—	—

Puis la production a baissé, à cause des dégâts produits dans les galeries par les eaux souterraines, et est tombée à 8 ou 10 000 kilogrammes.

Les mines de Carthagène sont aussi très importantes, mais cette ville est surtout le centre des fonderies de minerais de toute la région et le port d'exportation des plombs argentifères.

Roswag évalue à 60 000 kilogrammes d'argent la production totale de ce

métal par l'Espagne; la plus grande partie est exportée à l'état de plomb argentifère.

Le Portugal ne possède que quelques exploitations de galène argentifère beaucoup moins importantes.

7° ITALIE.

En Toscane, on rencontre les mines de Monte-Cattini, de Montecalvi et de l'Acqua-Viva. On y exploite des cuivres et des plombs argentifères. Le gisement de plomb argentifère du Bottino est situé à peu de distance nord-est de Pietra-Santa, sur la montagne du Bottino; son minerai contient 4 parties d'argent pour 1000 de plomb (1). Le rendement du Bottino était de 1000 kilogrammes environ en 1856.

On exploite aussi les minerais de Voralo, de Cingio et de Trenapiara (province de Vicence).

En Sardaigne, on trouve de nombreux gisements de galène argentifère; les plus connus sont ceux de Monte-Santo, Monte-Poni et Monte-Vecchio. La production de ces mines était de 1500 kilogrammes d'argent en 1865. La plupart des minerais sont dirigés à l'état de plombs argentifères sur les mines de pattinsonnage de la Spezzia, de Gênes, de Belgique, de Rouen et de Marseille. Il y a aussi, en Sardaigne, d'assez riches mines d'or.

La production annuelle de l'Italie était, en 1865, de 2500 kilogrammes d'argent.

8° AUTRES PAYS EUROPÉENS.

La Servie possède quelques gisements de plomb argentifère dans les Balkans et aux frontières hongroises.

On trouve des mines de plomb argentifère en Thessalie, près du mont Olympe, et à Zagora, près de Salonique. Les Grecs, surtout au temps de Périclès, ont exploité les mines d'argent de l'Attique, qui furent longtemps très productives, malgré l'imperfection des méthodes métallurgiques. C'est de là que la république d'Athènes tirait l'argent qui lui était nécessaire. Les mines du Laurium étaient surtout célèbres. Elles étaient exploitées dès le temps de Cécrops, le fondateur d'Athènes, et sous Thémistocle elles occupaient deux mille ouvriers. Déjà du temps de Strabon, on retrouvait des débris des exploitations antérieures et on tirait parti des scories encore très riches en argent qu'elles avaient abandonnées pour en retirer l'argent; le même fait s'est reproduit lorsqu'on a découvert récemment les anciennes mines du Laurium, où l'on a trouvé de véritables montagnes de scories dont on a retiré une grande quantité de métal. Il se reproduira certainement encore à plusieurs reprises, à mesure que l'on reprendra, par des procédés plus perfectionnés, l'exploitation

(1) *Annales des mines* (1857), 5e série, t. XI, p. 695; lettres du consul de France à Livourne. — Voy. aussi Jagnaux, *Traité de minéralogie*, p. 651 et 652.

des anciennes mines ; dans les gisements américains, notamment, on rejette chaque jour des scories et des minerais trop pauvres qui pourront être repris un jour par un traitement meilleur.

9° RUSSIE ET SIBÉRIE.

On trouve des mines d'argent, dans l'empire russe, dans trois régions montagneuses : l'Oural, l'Altaï et la Daourie ou Transbaïkalie.

Le centre des exploitations de l'Oural est la ville d'Ekaterinembourg, à l'extrême limite orientale de la Russie d'Europe. Les mines de Bérésofsk, à trois lieues nord-est de cette ville, possèdent surtout des minerais d'or argentifère.

L'Altaï est une chaîne de montagnes qui partage la Sibérie de la Mongolie. La principale mine d'argent est celle de Zméof ; on y exploite de l'or natif, de l'argent aurifère, des plombs, cuivres et arsenics argentifères. Beaucoup d'autres exploitations moins importantes ont été concédées dans la même région.

La Daourie est la province sibérienne qui se trouve à l'est du lac Baïkal ; on y rencontre de nombreux minerais d'or et d'argent qui sont dirigés sur la ville d'Irkoutsk, qui est le point de transit des métaux précieux sibériens.

D'après Roswag, la production totale de l'empire russe en argent a été, depuis 1848 jusqu'en 1856, moyennement de 17 à 18 000 kilogrammes par an, après avoir atteint près de 24 000 kilogrammes en 1833.

En 1859, la production a été de 21 680 kilogrammes ; en 1860, de 21 400, et en 1861, de 19 340 kilogrammes (1).

Il est entré à la Cour des monnaies de Saint-Pétersbourg :

	En 1860.	En 1861.
Or argentifère........	19 333 773 roubles (2).	18 887 373
Argent aurifère.......	1 531 102 —	1 583 175
Argent pur..........	4 406 565 —	3 389 183

et il a été frappé à la Cour des monnaies, pendant ces deux années :

Valeur en roubles :	En 1860.	En 1861.
Monnaies à 868 millièmes..	650 004	137 027
— 750 —	3 850 000	6 000 002

10° PERSE, INDE, THIBET.

On connaît des mines de plomb argentifère, en Perse, à Kervan, à quelques lieues d'Ispahan. Il en existe certainement plusieurs autres dans les différentes provinces de la Perse, du Thibet et de l'Inde.

(1) *Ann. mines* (1864), 6e série, t. V, p. 500.
(2) 1 rouble vaut 4 francs de notre monnaie.

11° CHINE ET COCHINCHINE. — JAPON.

D'après Roswag, il existerait dans la province de Fo-Kien des mines d'or et d'argent; on en trouverait aussi dans le nord de la Chine et près de Pékin, mais l'empereur en réserve l'exploitation pour les moments de pénurie et de rareté.

On trouve des gisements importants de métaux précieux dans les régions montagneuses du Tonkin, vers le Yun-Nam, mais la plupart sont mal exploitées. Dans l'Annam, entre Hué et Tourane, on a extrait beaucoup d'or et d'argent (1).

On signale encore des gisements d'argent en Birmanie.

Au Japon, les mines principales sont celles de Jado, de Sourouma, de Bingo et de Linsama.

D'après Roswag, la production annuelle moyenne de l'Asie, en 1864, était de 11 245 kilogrammes d'argent, en ne comprenant pas l'empire russe. Cette évaluation est d'ailleurs certainement insuffisante, car on ne tient compte pour l'établir que du métal extrait de ces pays et exporté; quant à celui qui est consommé sur place, il est impossible de l'évaluer.

12° ALGÉRIE ET PAYS VOISINS.

L'Algérie est très riche en mines de métaux précieux; on y rencontre de nombreux filons de galènes et de cuivres gris argentifères; plusieurs concessions ont pris beaucoup de développement depuis la conquête française. Dans la province d'Oran, citons les mines de plomb argentifère de Tleta et surtout les mines et fonderies de Gar-Rouban, près des frontières du Maroc, entre la côte et Saldou. Les produits s'exportent sur Marseille par le port de Nemours. En 1855, d'après Roswag, leur valeur était de 135 000 francs; en 1866, d'après Ville (2), elle se chiffrait par un total de 15 077 quintaux métriques de galène dont la teneur en plomb était de 65 pour 100 et la richesse en argent de 90 grammes d'argent pour 100 kilogrammes de plomb, ce qui équivaut à environ 180000 francs d'argent.

Dans la province d'Alger, nous trouvons les mines suivantes : Sidi-bou-Aïssi, près de Ténès, cuivres argentifères donnant 8 kilogrammes d'argent par 1000 kilogrammes de cuivre;

Beni-Aquil, près de la mer, entre Ténès et Cherchell, cuivres gris argentifères donnant $6^{kg},44$ d'argent par 1000 de cuivre pour les minerais riches en cuivre et $8^{kg},10$ pour les autres ;

Gourayas, cuivres gris argentifères, à peu près de la même richesse en argent ;

(1) Voy. Arnoux, *Annales des mines* (1854), 5e série, t. V, p. 603.
(2) *Ann. mines* (1869), 6e série, t. XVI, p. 145.

Mouzaïa, près de Blidah ; mines de cuivres argentifères concédées et exploitées à plusieurs reprises ; 2 à 3 kilogrammes d'argent pour 1000 de cuivre;

Oued-Bouman, à 12 kilomètres sud-sud-ouest de Rovigo ; filon de cuivres gris argentifères non exploité;

Oued-Oeradzgea, près de Rovigo ; minerais de fer avec cuivres gris, donnant de 8 à 18 kilogrammes d'argent pour 1000 de cuivre ;

Pointe-Pescade, près d'Alger ; galènes argentifères fournissant 1 kilogramme d'argent par 1000 kilogrammes de plomb d'œuvre.

Il existe, en outre, beaucoup d'autres gisements d'où l'on extrait des cuivres et des plombs argentifères trop pauvres (au-dessous de 300 grammes pour 1000 kilogrammes de métal) en argent pour qu'il en soit tenu compte dans la valeur marchande du minerai de plomb ou de cuivre.

Dans la province de Constantine, on trouve les mines de plomb auro-argentifère de Kef-Oum-Theboul, près de La Calle. 1 quintal de minerai donne 147 grammes d'argent et $0^{gr},68$ d'or.

Enfin, les filons non concédés de plomb argentifère de Taguelmont, dans le Bou-Thaleb, à quarante kilomètres de Sétif ($1^{kg},12$ d'argent par 1000 kilogrammes de plomb d'œuvre) et de cuivres gris du Bled-el-Hammam ($6^{kg},17$ d'argent par 1000 kilogrammes de cuivre).

Il existe aussi plusieurs filons de minerai argentifère en Tunisie.

Quant au Maroc, il est probable, d'après les récits des voyageurs, qu'il contient des mines très riches, mais on ne possède sur leur exploitation aucun renseignement précis.

L'Égypte, le Soudan, la côte de Guinée et les autres régions africaines sont surtout connus pour leur production d'or.

13° AUSTRALIE ET OCÉANIE.

Ces régions possèdent de très importantes mines d'or.

En Australie, on distingue le district de Victoria, celui de la Nouvelle-Galles du Sud et celui de Tasmanie ou de Van Diemen.

Les îles de l'Océanie les plus connues comme production d'or sont celles de Java et Sumatra, de Bornéo, des Philippines, de la Nouvelle-Guinée, de la Nouvelle-Calédonie et de la Nouvelle-Zélande.

L'or natif exporté par ces différents pays contient toujours une certaine quantité d'argent qui est ensuite séparé et augmente la valeur du minerai. D'après Roswag, le rendement moyen annuel, en argent, de l'Australie et de l'Océanie, a été, de 1848 à 1857, de 4500 kilogrammes, ce qui représente une valeur de 990 000 francs environ par an.

14° AMÉRIQUE.

C'est, aujourd'hui, le grand pays producteur de l'argent; à elles seules, les deux Amériques produisent cinq fois autant d'argent que tous les autres pays.

Roswag donne 915 600 kilogrammes d'argent américain pour 180 000 kilogrammes environ fournis par les autres parties du monde, comme rendement annuel moyen pendant la période de 1848 à 1857.

Les mines du nouveau monde sont trop importantes pour que nous nous contentions de les citer ; un grand nombre seront l'objet de descriptions particulières. Nous énumérerons successivement les gisements de l'Amérique du Sud et ceux de l'Amérique du Nord.

1° *Amérique du Sud.*

Les principaux pays producteurs de ce continent sont : le Pérou, le Chili et la Bolivie, la Confédération Argentine, la Colombie et les pays voisins et le Brésil.

a. *Chili.* — Les importants gisements argentifères du Chili se trouvent à l'extrémité sud de cette chaîne des Andes qui traverse les deux Amériques, et dans laquelle se trouvent entassées des réserves prodigieuses de métaux précieux.

On distingue au Chili deux zones bien distinctes : au sud sont les exploitations agricoles, au nord les mines; leur limite sépare ce pays en deux portions à peu près égales et passe par Santiago et Valparaiso. La partie de la province d'Atacama qui s'étend depuis le port de la Caldera jusqu'aux limites de la Bolivie et du Chili est très riche en minerais d'argent.

On y distingue quatre espèces de minerais (1) :

1° Les *metales de plata blanca;* ce sont des minerais d'argent natif à peu près pur, associé quelquefois avec de l'antimoine, du cuivre, du bismuth, de l'or ;

2° Les *metales de plata mercurial,* amalgame natif assez rare et souvent très riche ;

3° Les *metales calidos*, minerais chlorurés ou bromurés, accompagnés ordinairement d'argent natif, plus rarement d'iodure d'argent ; ils sont souvent très riches et se trouvent à fleur de terre, près de la surface des filons. On les nomme *calidos* parce qu'ils se traitent directement par l'amalgamation ;

4° Les *metales frios*, ou minerais sulfurés. On les trouve surtout dans la profondeur des mines. Ils sont souvent accompagnés d'antimoine, de fer, de cuivre, quelquefois de bismuth, plus rarement de cobalt, de nickel, d'un peu de plomb ou de zinc. On les nomme *frios* parce qu'ils ne peuvent être traités directement par l'amalgamation ; on doit les exporter, et il faut qu'ils soient alors assez riches pour supporter les frais d'embarquement ; c'est pour cette raison que le rendement de ces mines, d'abord considérable, a cessé d'augmenter, les minerais trouvés dans la profondeur ne pouvant être traités sur place. Aussi est-on obligé d'en extraire une quantité énorme qui, au sortir

(1) Voy. *Annales des mines* (1853, 1855 et 1859), 5ᵉ série, t. IV, p. 518 ; t VIII, p. 543, et t. XVI, p. 543.

de la mine, reste sur place sans être utilisée. Ces minerais pauvres seront certainement repris lorsque les minerais riches seront épuisés et que l'on sera obligé d'employer sur place les méthodes métallurgiques européennes. La plupart des minerais *frios* sont exportés en Angleterre.



Fig. 15.

On nomme aussi *pacos* ou *colorados* les minerais *calidos* ou *frios* qui sont disséminés dans des argiles ferrugineuses.

En 1832, la province de Coquimbo (voy. la carte, fig. 15), dont dépendait alors le département de Copiapo, n'était pas exploitée ; depuis cette époque, pendant une vingtaine d'années, on a découvert chaque jour de nouvelles richesses métallurgiques dans les mines de Copiapo.

La plupart des mines d'argent du Chili se trouvent dans des régions qui

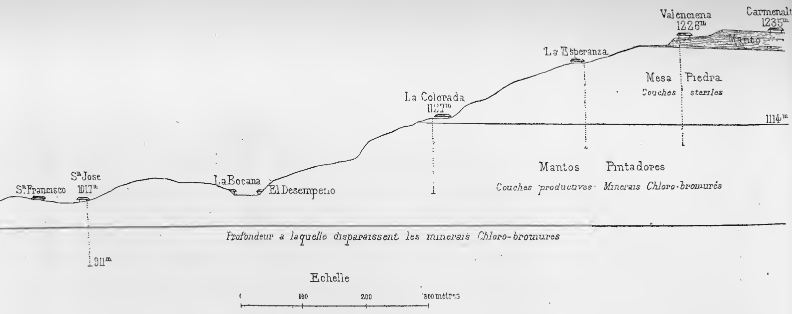


Fig. 16. — Coupe de la montagne de Chañareillo, d'après Domeyko (*Annales des mines*, 4e série, t. IX, 1846).

n'offrent pas trace de végétation et pas une goutte d'eau ; il faut faire trente lieues dans les sables, entre des montagnes arides et brûlantes, porter tout avec soi : munitions, combustibles, etc. (1). Il y a cependant aujourd'hui à Chañarcillo, près de Copiapo, une ville de plusieurs milliers d'habitants qui vit de cette vie factice. Dans les montagnes qui l'entourent, on a taillé sur le roc vif des plateaux sur lesquels reposent des centaines de maisons. C'est dans les cours de ces maisons que s'ouvrent les galeries des mines. Tout autour, perchés comme des nids d'aigles, se dressent de petites cabanes où viennent dormir les ouvriers mineurs quand ils sortent de leurs trous. Ils passent leurs journées à 300 ou 400 mètres de profondeur, travaillant à la clarté d'une lampe et employant tour à tour le pic et la poudre pour détacher et faire sauter le minerai.

La teneur des minerais est très variable ; on en exploite qui ne contiennent que $\frac{1}{1000}$ d'argent; les minerais très riches sont à $\frac{1}{200}$; mais bien souvent on a trouvé, surtout au début, et à fleur de terre, des amas de chlorure d'argent très considérables, mélangés d'argent natif.

Il serait difficile de citer toutes les mines d'argent du Chili; sur une largeur de 40 à 50 kilomètres, parallèlement à la côte, et sur une longueur de plus de 400 kilomètres, on rencontre des exploitations très actives. On doit à Domeyko de nombreuses descriptions des plus importantes (2); nous empruntons à ce savant les deux figures 16 et 17, qui représentent le plan et une coupe de la montagne du Chañarcillo. On y rencontre de très riches minerais *calidos* chloro-bromurés, mais, comme on le voit sur la coupe, tout minerai exploitable disparaît à peu de distance du sol. Les filons sont, en général, dirigés du nord au sud. Cette même disposition des mines métalliques se retrouve sur la figure 18, qui représente les mines d'Agua-Amarga, dans le département du Haut-Huasco, et dans celles de Tunas, voisines des précédentes.

Citons encore les mines d'Arquéros, province de Coquimbo, où l'on trouve l'arquérite Ag^6Hg, et celles de San-Antonio del Potrero-Grande, département de Copiapo, où Domeyko a découvert un amalgame natif Ag^5Hg^3 et un séléniure double d'argent et de cuivre.

D'après Roswag, les mines de Copiapo ont produit :

En 1830........	1 531	kilogrammes d'argent.
— 1835........	19 481	— —
— 1840........	4 427	— —
— 1845........	35 298	— —
— 1850........	77 514	— —

La production a encore augmenté pendant quelques années; ainsi, pendant les trois années 1851, 1852 et 1853, le rendement des 536 mines d'argent de la province d'Atacama a été le suivant :

(1) Girardin, *Chimie élémentaire*, 6e édit., t. II, p. 599, en note.
(2) Voy. notamment *Annales des mines* (1846), 4e série, t. IX ; 6e série, t. II, p. 123, et t. V, p. 453, 1862 et 1864.

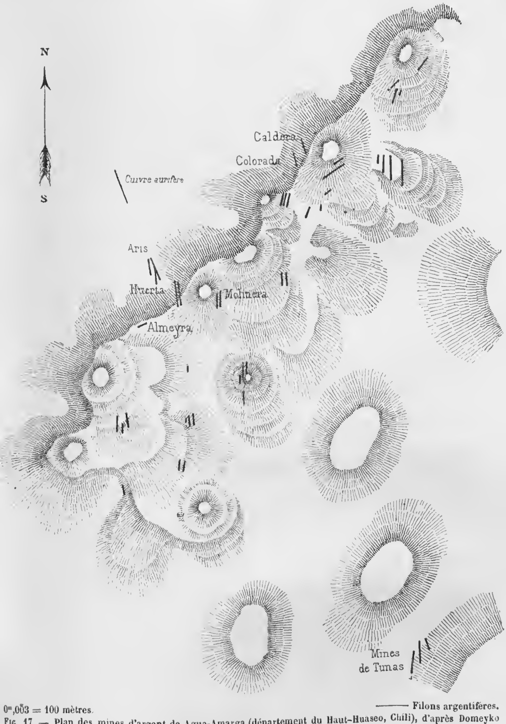


Fig. 17. — Plan des mines d'argent de Agua-Amarga (département du Haut-Huasco, Chili), d'après Domeyko (*Annales des mines*, 4e série, t. IX, 1846).

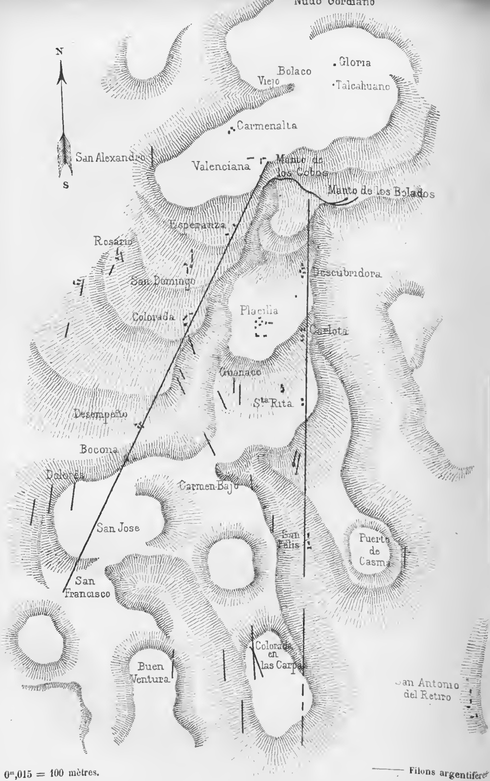


FIG. 18. — Plan des mines d'argent de Chañarcillo près Copiapo (Chili), d'après Domeyko (*Annales des mines*, t. IX, 4e série, 1846).

	Kilogrammes.	Valeur en francs.
Argent en lingots..................	252 777,50	53 575 850
Minerais *pacos* (sulfures argentifères).	65 233	21 271 710
Autres minerais....................	80 718,50	4 386 875
Mattes cuivreuses..................	24 386,50	7 906 185
Cuivres argentifères...............	4 300	1 495 760
Total...	427 415,50	88 636 380
Moyenne annuelle................	142 438	29 546 127

En 1854, ces mines avaient produit(1) 17 millions et demi de francs d'argent. Le principal port d'embarquement des minerais est la Caldera, à l'embouchure de la rivière Copiapo ; il est réuni à Copiapo par un chemin de fer. En outre, un certain nombre de minerais sont exportés par Coquimbo e par Valparaiso. Souvent, on les envoie d'abord de la Caldera ou de Coquimbo à Valparaiso, d'où on les expédie en Angleterre ou aux États-Unis.

b. *Pérou et Bolivie.* — La production de ces deux pays réunis est supérieure à celle du Chili ; c'est encore dans les montagnes et vallées des Andes que l'on trouve les gisements argentifères ; dans ces régions, la chaîne montagneuse s'élargit et couvre en s'étalant une surface considérable, coupée par des montagnes, des plateaux, des rivières et des lacs.

Les principaux centres de production de l'argent sont : Potosi, Huantajaya et Tasco, Chota et Gualcayoc, Cerro de Pasco et Yauricocha, et La Paz.

« La montagne appelée le *Hatun Potocchi*, dont les Européens ont fait le Potosi, ressemble, dans son intérieur, à une ruche à miel, moins sa régularité, à cause du grand nombre de percements, de galeries, de fouilles qu'on y remarque. S'il était donc possible de bien enlever la croûte qui la recouvre, on apercevrait une infinité de routes souterraines, percées sans suite et comme au hasard, selon la direction des veines métalliques (2). »

Nous avons vu, dans le chapitre *Historique*, comment ces mines, dont le nom est employé encore pour désigner une richesse sans limites, ont été découvertes par l'Indien Gualpa, peu d'années après l'audacieuse invasion des Espagnols. Les exploitations du Potosi furent déclarées ouvertes le 21 avril 1545.

De 1545 à 1571, les minerais ne furent traités que par fondage. Les conquérants espagnols, ne pouvant pas diriger les travaux métallurgiques, adoptèrent la méthode primitive que l'on suivait alors dans les mines de Pasco. On établissait sur les montagnes qui environnent la ville de Potosi, partout où le vent soufflait impétueusement, des fourneaux portatifs appelés *gayras* (d'autres écrivent *huayres*). Ces fourneaux étaient des tuyaux cylindriques d'argiles, très larges, et percés d'un grand nombre de trous. Les Indiens y jetaient, couche par couche, du minerai d'argent, du charbon et une matière métallique appelée *soroche*, qui était de la galène ou peut-être du plomb ; le courant d'air qui pénétrait par les trous vivifiait la flamme et lui donnait une grande intensité. Les premiers voyageurs qui ont visité les Cordillères parlent tous avec enthousiasme de l'impression

(1) *Ann. mines* (1855), 5e série, t. VIII, p. 543.
(2) Girardin, *Chimie élémentaire*, 6e édit., t. II, p. 601, en note.

que leur avait laissée la vue de plus de six mille feux qui éclairaient la cime des montagnes autour de la ville de Potosi. Les masses argentifères obtenues étaient refondues dans les cabanes des Indiens, en se servant de l'ancien procédé, qui consiste à faire souffler le feu, par dix ou douze personnes à la fois, à travers des tuyaux en cuivre de 1 ou 2 mètres de long, percés, à leur extrémité inférieure, d'un très petit trou (voy. Girardin, d'après de Humboldt).

Cependant, en 1571, le procédé d'amalgamation, suivi déjà au Mexique, fut apporté à Potosi par Pero Fernandez de Velasco, qui entreprit de traiter les minerais par cette méthode. On l'emploie encore aujourd'hui, bien qu'elle ait l'inconvénient de faire perdre une quantité considérable de mercure, comme le remarquait déjà, en 1640, Alfonso Barba, ancien curé de Potosi.



Fig. 19.

La grande réputation de ces mines vient de la richesse extraordinaire qu'elles présentaient au début; il n'était pas rare de trouver des affleurements qui fournissaient jusqu'à 40 et 45 pour 100 d'argent. Leur rendement diminua vers 1800, et la teneur des minerais ne fut plus alors que de 3 à 4 millièmes; il a décliné encore davantage depuis cette époque, et, aujourd'hui, les minerais à 3 ou 4 millièmes sont considérés comme très riches; le rendement n'est plus, en moyenne, que de 1 à 2 millièmes, et souvent il atteint seulement 1/2 millième. Cependant, bien que les gisements soient aujourd'hui beaucoup plus pauvres, dans les profondeurs des galeries, la production totale a augmenté à cause du développement considérable des travaux souterrains.

Dans les autres parties des Andes du Pérou, il existe environ six cents gisements exploités.

Un des plus importants est celui de Cerro de Pasco et Yauricocha; il se trouve à 4000 mètres d'altitude, à 40 lieues nord de Lima, près des sources du fleuve

des Amazones. Il a été découvert en 1630. On y trouve surtout des *pacos* ou *colorados*, minerais ferrugineux contenant l'argent à l'état de chlorure et d'antimoniure. On y exploite notamment deux filons, l'un de 114, l'autre de 123 mètres d'épaisseur. La ville de Mayabamba, entre Lima et Quito, sert d'entrepôt d'argent pour ces régions.

On trouve aussi des *pacos* dans les mines de Chota et Gualcayoc, découvertes en 1771.

Celles de Huantajaya et Tasco ont donné, en 1758, une masse d'argent natif de plus de 400 kilogrammes.

Enfin, sur les confins du Pérou et de la Bolivie, sur les flancs des montagnes qui entourent le lac Titicaca, se trouve le district de La Paz et Puno, auquel on peut aussi rattacher les exploitations de Tarapaca. Ce district est actuellement le plus riche de la Bolivie.

Ainsi, sur toute la chaîne des Andes, depuis Santiago jusqu'à Quito, se trouvent d'innombrables gisements exploités aujourd'hui sur place par amalgamation (minerais *calidos*) ou fournissant des minerais sulfurés, exportés immédiatement. La population est tout entière occupée aux travaux des mines ou aux opérations métallurgiques.

« Dans la plupart de ces districts métallifères (1), les ouvriers qui travaillent dans les mines ne reçoivent pas un salaire fixe; seulement, il leur est permis d'emporter, à la fin de leurs douze heures de travail, un *capacho* rempli du minerai qui est amoncelé devant la porte de la mine. Ce mode de payement donne lieu à un système d'échange dont on ne trouve d'exemple nulle part. L'Indien ou le métis, à la fin de sa journée, apporte au cabaret son tablier tout rempli de pierres. Il paie en morceaux de minerai, et il en est de même pour tout ce qui lui est nécessaire. Chaque marchand ou marchande est donc tenu de faire entrer dans les nécessités de son état la connaissance des minerais d'argent, étude longue et qui demande un coup d'œil éprouvé; car bien souvent, au premier aspect, rien ne distingue la pierre plus ou moins riche en argent de celle qui n'en contient pas. Rien n'est plus ordinaire que de voir une marchande de poissons, assise sur la porte de sa boutique, et, tout en surveillant le débit de sa marchandise, concasser du minerai, le réduire en poudre, puis le pétrir avec du mercure, le laver, le brûler, enfin le mettre à l'état de lingot. »

La production en argent du Pérou et de la Bolivie, en 1854, était de 160 000 kilogrammes.

c. *Confédération Argentine.* — C'est encore dans les replis des Andes, mais sur le versant oriental, que se trouvent les riches mines de La Plata. Le principal district est celui de Catamarca; il comprend un très grand nombre d'exploitations disséminées depuis Cordova, au sud, jusqu'à Salta, au nord. Les plus importants gisements sont ceux de la Peregrina, où se trouvent des chlorures, et ceux de la Desideria, où l'on rencontre des galènes argentifères contenant de 1500 à 10 000 grammes d'argent à la tonne.

On cite encore les mines d'or de Santa-Maria, et ses mines de cuivre auro-

(1) Girardin, *loc. cit.*, p. 606, en note.

argentifères. Tous ces produits sont exportés par le port de Rosario, du côté de l'Atlantique. La plupart sont expédiés aux mines d'Angleterre ou des États-Unis (1).

Le Brésil est surtout connu par ses gisements et sa production d'or. Rio-de-Janeiro en a exporté, en 1859, pour 13 130 000 francs. Cet or natif est toujours argentifère. Dans le tableau publié par Delesse (2), en 1854, le Brésil figure seulement pour une production annuelle de 261 kilogrammes. La République de l'Équateur, la Colombie et la Nouvelle-Grenade produisent aussi beaucoup plus d'or que d'argent. Il est même remarquable que les gisements de ces deux métaux précieux soient ainsi exactement localisés, ceux qui fournissent de l'argent sont dans les montagnes des Andes, à l'est et surtout à l'ouest, depuis Santiago du Chili jusqu'à Quito (république de l'Équateur), tandis que les gisements d'or se rencontrent surtout dans la partie nord de ces montagnes, jusqu'à l'isthme de Panama. Au delà, nous rencontrerons de nouveau, toujours sur le prolongement de la même chaîne principale, les immenses gisements d'argent du Mexique et des États-Unis.

Dans la portion intermédiaire des deux Amériques, l'État de Honduras fournit d'assez riches mines d'or et d'argent; on en trouve aussi dans le département de San-Miguel (San-Salvador); ces mines ont produit, en 1858-1859, une valeur d'argent de 235 000 francs.

2° *Amérique du Nord.*

a. *Mexique.* — Malgré la très grande richesse des nombreuses mines de l'Amérique du Sud, c'est encore le Mexique qui se trouve en tête des pays producteurs de l'argent. Pour en donner une idée, disons immédiatement que, sur un total de près de 1 200 000 kilogrammes d'argent extraits dans le monde entier, le Mexique figurait, il y a quarante ans, pour 536 000, près de la moitié. D'après Delesse, en 1854, il fournissait 653 000 kilogrammes. La production américaine totale était de près de 1 000 000 de kilogrammes. Ces mines sont exploitées avec succès depuis plus de trois siècles, et elles l'étaient même avant la conquête espagnole. Les gisements sont encore placés dans ces vallées et ces hauts plateaux des montagnes qui forment l'arête des deux Amériques et dont de Humboldt disait, au commencement de ce siècle : « L'abondance de l'argent est telle dans la chaîne des Andes, qu'en réfléchissant sur le nombre des gîtes de minerais qui sont restés intacts, ou qui n'ont été que superficiellement exploités, on serait tenté de croire que les Européens ont à peine commencé à jouir de cet inépuisable fond de richesse que renferme le nouveau monde. » Saint-Clair-Duport disait de même, en parlant des mines du Mexique, dans son *Traité des métaux précieux*, en 1843 : « Les gisements travaillés depuis trois siècles ne sont rien auprès de ceux qui restent à explorer. »

La Sierra-Madre du Pacifique occupe le centre de cette zone métallifère

(1) Voy. *Ann. mines* (1866), 6e série, t. IX, p. 634.
(2) *Ibid.* (1857), 5e série, t. XII, p. 854.

immense du Mexique, qui comprend les quatre cinquièmes de la surface du pays. Elle est limitée, d'une part, par les côtes de l'océan Pacifique, de l'autre, par une ligne idéale (tracée sur la carte de la figure 20) qui joindrait Paso del Norte à Tehuantepec. Cette surface n'a pas moins de 2000 kilomètres de longueur sur 600 kilomètres de largeur; elle est équivalente au double de celle de la France.

On trouve, dans toute cette région, des filons métalliques très irrégulièrement distribués, soit sur les hauts plateaux, soit dans les vallées. Les gîtes des plateaux ont été tout d'abord exploités et ce sont eux qui ont reçu le plus grand développement, non pas qu'ils soient plus riches, mais surtout parce que le climat y est plus favorable. Quelques-uns sont situés à 2800 mètres d'altitude.

Dans chaque localité, il existe un système isolé de filons, quelquefois facile à saisir; il se compose d'un faisceau de filons directeurs et d'un second faisceau de filons croiseurs; d'autres fois, c'est, au contraire, un réseau de veines métalliques d'un arrangement très compliqué, et il est rare que deux localités voisines ne présentent pas entre elles une très grande dissemblance de gisement (1). Quelquefois ces filons sont très larges et d'un prodigieux rendement. Près de Guanaxato, se trouve le fameux filon, exploité surtout au commencement de ce siècle, à Valenciana et ailleurs, dont de Humboldt disait qu'il fournissait à lui seul le quart de l'argent produit par le Mexique et le sixième de l'argent des deux Amériques. Le filon de la *Biscaïna*, qu'on exploite à Real del Monte, a plusieurs mètres d'épaisseur; celui de la *Veta madre*, à Guanaxato, est ordinairement épais de 8 mètres; quelquefois il l'est de 50, et on l'a exploité sur une longueur de 13 kilomètres; d'autres filons ont 5, 7 et 10 mètres, et, par places, le double.

Les différentes concessions, ou *reales*, n'ont pas toutes, à beaucoup près, la même importance; plus des neuf dixièmes de l'argent total extrait chaque année proviennent du vingtième des reales; les autres, réunies, donnent le dernier dixième.

La richesse des minerais n'est même pas extraordinaire; la moyenne du rendement est de 1800 à 2000 grammes par tonne de minerai, c'est-à-dire 2 millièmes environ; les minerais à 3 et 4 millièmes sont considérés comme très riches. Mais l'immense quantité de matières que fournissent ces puissants filons permet d'arriver, même avec une aussi faible proportion de métal, à de très beaux bénéfices et à un rendement considérable. La rencontre de minerais très riches constitue ce qu'on appelle dans le pays une *bonanza*. Burat (*Géologie appliquée*) nous apprend que ces sortes de bonnes fortunes ont, à différentes époques, enrichi les exploitants et porté très haut la réputation des mines. « Leur souvenir, quelquefois rafraîchi, est un mobile bien plus puissant pour le mineur mexicain que le produit courant de son industrie. Aussi doit-on mettre au nombre des causes déterminantes qui ont entretenu jusqu'à nos jours la production de l'argent dans cette contrée, non point la richesse absolue des mines, mais bien plutôt cet appât de la fortune aiguisé des chances du

(1) Pour plus de détails sur la géologie du Mexique, voy. Burat, *Géologie appliquée*, et Laur, *Ann. mines* (1871), 6e série, t. XX, p. 38 et suiv.

hasard, et la multiplicité des gisements qui est telle que tous n'ont pas été effleurés. »

Les méthodes de traitement employées au Mexique sont principalement :

1° L'amalgamation à chaud, dans laquelle on réduit les minerais par le cuivre métallique, agissant en présence d'une dissolution de sel marin concentrée et bouillante. C'est la méthode du *cazo* (1); elle convient surtout pour le traitement des minéraux argileux dits *colorados*, qui contiennent l'argent à l'état de chlorure, bromure et iodure ;

2° L'amalgamation à froid ou méthode du *patio* (2), dans laquelle les minerais, réduits en poudre fine et pâteuse, sont longtemps broyés par le piétinement des mules (3), sous l'action simultanée du sel marin, du sulfate de cuivre



Fig. 20.

et du mercure. Ce procédé convient surtout pour les minerais quartzeux dits *negros*, qui contiennent l'argent à l'état de sulfure. Ce sont les plus répandus; ils fournissent les quatre cinquièmes de l'argent produit dans tout le Mexique.

On emploie également, mais plus rarement, la fonte au four à cuve, en

(1) *Cazo*, chaudron.

(2) *Patio*, cour fermée, aire.

(3) D'après Girardin, on voit dans le musée géologique de Jermyn-Street, à Londres, un lingot d'argent du poids d'environ 250 grammes, qui a été retiré, à Mexico, de l'estomac d'une mule. C'est chose assez commune que la présence de l'argent dans l'estomac ou les intestins des mules employées aux travaux des mines du Mexique ; on l'attribue à la manie qu'ont ces animaux de manger de la boue qui contient à la fois du sel qui les attire, et de l'argent qui s'accumule en certaine quantité sans trop les faire souffrir.

présence de matières plombeuses oxydées, ou bien l'amalgamation en présence du fer dans des tonnes tournantes, après un grillage chlorurant à la température du rouge.

On trouve en outre, au Mexique, des galènes argentifères (***métals de Fuego***) qui sont très abondantes, mais peu exploitées.

Il est assez difficile de classer méthodiquement les districts argentifères du Mexique, car ils se succèdent presque sans intermédiaires, du sud au nord, en suivant la direction générale indiquée sur la carte (fig. 20) par la ligne ponctuée.

Au sud de Mexico, se trouvent les gîtes d'Oaxaca, qui sont exploités depuis très longtemps et contiennent en outre quelques mines aurifères.

Puis le district de Tasco, à 100 kilomètres au sud de Mexico. Puis, immédiatement au nord de Mexico, la région très riche de Real del Monte.

Dans le district de Guanaxato et Guadalajara, se trouvent les mines de Veta madre, Valenciana, Catorce, etc. Le filon de la Veta madre (veine mère) est surtout célèbre; on y exploite le minerai jusqu'à une profondeur de plus de 600 mètres et sur une longueur de 13 kilomètres. A Guadalajara, se rencontrent des gîtes auro-argentifères. Les produits des mines de cette région sont exportés par le port de San-Blas, sur le Pacifique.

Citons encore les gisements très importants de San-Luis-de-Potosi et de Zacatecas, ceux de Balanos et de Durango.

Enfin, le district de Chihuahua et de Sinaloa, où l'on trouve de l'or argentifère qui s'exporte par le port de Mazatlan.

C'est à San-Luis-de-Potosi que fut inventé, en 1557, le procédé d'amalgamation.

b. *États-Unis.* — C'est encore sur le prolongement des Andes, dans les différentes chaînes des Montagnes-Rocheuses, que se rencontrent, aux États-Unis, les principaux gîtes d'argent. Les plus connus sont ceux de la Californie et de l'État de Névada. La Californie est traversée du nord au sud par la grande chaîne de la Sierra-Névada; c'est surtout sur le versant occidental, du côté du Pacifique, que l'on trouve les mines d'or et d'argent, principalement les mines d'or, dont le rendement a été prodigieux à certaines époques. A 200 kilomètres de cette arête montagneuse, et justement en son milieu, se trouve le port de San-Francisco, auquel aboutissent les deux rivières du Sacramento et de San-Joachim, dont les sources sont au nord et au sud de la Sierra-Névada et qui suivent la montagne sur une longueur de 7 à 800 kilomètres avant de se rejoindre pour gagner la mer.

En remontant le cours de ces deux rivières, on rencontre un très grand nombre de *placers* provenant des débris de la Sierra. L'or plus ou moins argentifère qui en provient est exporté principalement par le port de Sacramento, voisin de San-Francisco.

Dans les mêmes montagnes, mais dans les parties plus élevées, on trouve d'autres gisements d'or, puis les gisements d'argent de la haute vallée de Salinas, et la fameuse mine de mercure de New-Almaden. On cite aussi les mines d'argent de Los Angelos, sur la côte, au sud de San-Francisco. Les gîtes de l'État de Névada sont également situés dans la Sierra-Névada, mais sur le

versant oriental. Le seul important est celui de Vashoë, où l'on trouve le célèbre gisement de Comstock, découvert il y a trente ans.

A cette époque, quelques orpailleurs de Californie, en quête d'inconnu, franchirent la Sierra et vinrent s'établir dans les environs du lac Vashoë. L'un d'eux, Comstok, en juin 1859, découvrit par hasard, sur un placer, une pierre grisâtre et pesante; c'était du minerai d'argent. L'effet de cette découverte fut immense, et une émigration formidable se produisit; une ville entière, Virginia-City, fut édifiée en quelques mois. Le fameux filon était formé d'une masse quartzeuse jaunâtre, contenant une certaine quantité d'or natif au-dessus.

Il fut établi au début que chaque exploitant pourrait s'approprier à la surface 200 pieds linéaires du filon de Comstock, avec une étendue indéfinie en profondeur.

Cependant ces premières exploitations étaient encore très primitives et le rendement n'était que de 267 500 francs en 1859 et de 535 000 en 1860; mais à partir de 1861, le filon fut mieux connu et travaillé méthodiquement, et dès lors il se produisit en faveur de ces mines un entraînement analogue à celui qui éclata au commencement de la découverte de l'or.

Ce filon est aujourd'hui celui qui, relativement à son étendue, donne le plus d'argent. Il a environ 548 mètres de largeur sur 5 kilomètres de longueur, et a produit, en 1867, près de 90 millions de francs d'argent. Les travaux occupent plus de 5000 ouvriers. Le filon a une tendance uniforme à l'expansion en s'approfondissant (1).

Les minerais consistent en sulfures d'argent associés à des sulfures d'antimoine, de plomb, de cuivre, etc... Ils y forment des amas, des colonnes ou des bandes au milieu de la roche qui les renferme, et, dans le commencement des exploitations, on trouva plusieurs dépôts ou *bonanzas* exceptionnellement riches qui avivèrent les espérances jusqu'à l'exagération et qui ont donné lieu plus tard à de vives déceptions; l'or et l'argent natif sont souvent associés aux minerais (2).

Le rendement annuel varie de 300 à 400 000 kilogrammes d'argent (3).

A côté de ces deux districts importants des États-Unis, on peut citer encore quelques gisements exploités, tels que ceux de Madison, dans l'État de Wisconsin, près de la région des lacs.

Enfin, on trouve, dans les mines du lac Supérieur, du cuivre natif qui contient une certaine proportion d'argent. D'après Hautefeuille, sa composition serait :

Cuivre................	69,280
Argent..............	5,452
Mercure.............	0,619
Gangue.............	25,248
	100,599 (4)

(1) Voy. *Ann. mines* (1868), 6e série, t. XIII, p. 500.

(2) Voy. *Production des métaux précieux en Californie*, par P. Laur (1862), p. 59 à 94.

(3) Ce chiffre n'est pas compris dans le total que nous avons attribué à l'Amérique, en parlant du Mexique, l'évaluation que nous avons donnée se rapportant à une époque antérieure à celle de la découverte du filon de Comstock.

(4) Voy. l'article MÉTALLURGIE DU CUIVRE, de l'*Encyclopédie chimique*, p. 194.

Tels sont les principaux gisements de minerais d'argent ; cette production est, comme on l'a vu, très inégale dans les diverses régions. On peut s'en rendre exactement compte en consultant les tableaux généraux qui suivent :

PÉRIODE DE 1500 A 1848.

(*D'après Michel Chevalier et Roswag*) (1).

Pays producteurs.	Argent, en millions de francs.
Mexique	13 774
Nouvelle-Grenade	58
États-Unis	?
Pérou et Bolivie	13 059
Chili	231
Russie et Sibérie	330
Autres pays	2 000
	29 452

PÉRIODE DE 1848 A 1857 (1).

Pays producteurs.	Argent en kilogr. par an.	En millions, par an.	Valeur totale en millions pour 9 années.
Australie	4 500	0,990	9
Mexique	651 500	143,300	1289
Nouvelle-Grenade	5 800	1,276	11
États-Unis	7 800	1,716	13
Pérou	106 400	23,408	210
Bolivie	46 500	10,230	92,6
Brésil	300	0,066	0,6
Chili	97 300	21,406	212
Russie	16 600	3,652	33
Espagne	50 200	11,064	99,6
Autriche	30 000	6,600	59,4
Saxe	21 300	4,686	42,2
Angleterre	16 000	3,520	31,7
Hartz	10 200	2,244	20,1
Prusse	7 000	1,540	13,8
États scandinaves	6 200	1,364	12,1
France et Algérie	3 500	0,770	7,0
Italie et le reste de l'Allemagne	1 100	0,242	2,1
Turquie	11 100	2,450	22,0
Autres pays	?	?	?
TOTAUX	1 093 300	240,522	2170,0

Delesse (2) a donné, pour l'année 1854, le tableau suivant, qui diffère à peine des moyennes précédentes :

(1) Voy. Roswag, *les Métaux précieux*, p. 120 et 121. Beaucoup de données du premier tableau sont un peu incertaines.
(2) *Ann. mines* (1857), 5e série, t. XII, p. 854.

Pays producteurs.	Argent en kilogr.	Valeur en millions de francs (1).
Russie	21 645	4,640
Suède	1 306	0,280
Norvège	6 344	1,360
Grande-Bretagne	26 124	5,600
Prusse	11 196	2,400
Hartz	11 196	2,400
Saxe	22 392	4,800
Reste de l'Allemagne	1 119	0,240
Autriche	33 588	7,200
France	1 866	0,400
Espagne	46 650	10,000
Australie et Océanie	2 985	0,640
Chili	93 300	20,000
Bolivie	48 516	10,400
Pérou	111 960	24,000
Équateur et Nouvelle-Grenade	4 852	1,040
Brésil	261	0,056
Mexique	653 100	87,500
États-Unis	8 210	0,110
Autres pays	?	?
Totaux	1 106 610	183,066 (2).

Les nombres qui représentent la production de chaque pays ont beaucoup varié et varient chaque année. La découverte des riches mines du Névada, aux États-Unis, a jetté annuellement sur les marchés de 300 000 à 400 000 kilogrammes d'argent jusqu'en 1870, et ce rendement a encore augmenté depuis; en 1880, il était de 1 000 000 kilogrammes; aujourd'hui il atteint près de 1 500 000 kilogrammes et correspond à une valeur de près de 300 millions de francs, en comptant l'argent à 220 francs par kilogramme. En même temps. la production du Mexique a augmenté d'un tiers, celles de l'Amérique du Sud et de l'Allemagne ont doublé. Aussi le rendement total du monde a à peu près triplé depuis 1854.

Cependant la valeur qu'il représente n'a pas augmenté dans les mêmes proportions. Précisément à cause de sa grande abondance, le prix d'achat de l'argent a beaucoup diminué. Sur le marché de Londres, dans un intervalle de trente années, le cours de l'argent a baissé de 27 pour 100 (de 220 francs le kilogramme à 170 et même 160 francs).

On peut donc admettre que la valeur produite chaque année par toutes les mines d'argent du monde est voisine de 400 millions de francs et correspond à 3 000 000 de kilogrammes.

Remarquons d'ailleurs que la plupart des pays européens traitent dans leurs mines non seulement les minerais indigènes, mais un grand nombre d'autres qui leur sont envoyés d'Amérique et des autres pays. Ainsi la France produisait directement, vers 1855, 3500 kilogrammes d'argent, provenant de ses mines de Pontgibaud, Poullaouen, Allemont et l'Argentière, tandis que le total de

(1) Le kilogrammme d'argent ayant une valeur de 214 francs.
(2) Voy. aussi Tooke et Newmarch, *Ann. mines* (1858), 5e série, t. XIII, p. 528.

l'argent sorti de ses usines était de 32 000 kilogrammes environ, soit une différence de 28 000 kilogrammes qui proviennent des minerais apportés en France. Pour l'Angleterre qui reçoit des quantités considérables de minerais américains, pour l'Allemagne et pour la Belgique, on constate de même des différences considérables (1).

(1) Voy. Roswag, *Métaux précieux*, p. 101; *Ann. mines* (1856), 5e série, t. IX, p. 676 et suiv.; *Ann. mines* (1859), 5e série, t. XVI, p. 563 et suiv.; *Ann. mines* (1863), 6e série, t. III, p. 468 et suiv.

CHAPITRE IV

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

La suite naturelle des développements qui précèdent sur les minerais d'argent et sur leurs principaux gisements nous amène à traiter des procédés employés pour en extraire le métal, c'est-à-dire de la métallurgie de l'argent.

L'*Encyclopédie chimique* a déjà publié dans son tome V (Applications de la chimie inorganique) un ouvrage considérable sur la métallurgie de l'argent, par M. Roswag. Nous devons au même savant une étude complète de la désargentation des plombs et des cuivres argentifères. L'ensemble de ces travaux constitue un traité remarquable de la métallurgie de l'argent, où la compétence spéciale de l'auteur apparaît à chaque page ; le lecteur désireux de posséder des notions complètes sur le traitement des matières argentifères devra assurément suivre cet excellent guide.

Cependant il nous a semblé qu'un article sur l'argent devait nécessairement contenir quelques notions sur la métallurgie de ce métal, notions très succinctes, insuffisantes pour un métallurgiste, mais assez développées pour un chimiste qui n'a le plus souvent besoin que de connaître les principes des procédés suivis en métallurgie.

Ce chapitre n'est donc qu'un résumé, en quelques pages, de l'œuvre complète de M. Roswag. Il n'a pas d'autre prétention que de mettre le lecteur au courant des principales méthodes employées, sans entrer dans le détail des manipulations particulières à chaque exploitation métallurgique.

Les méthodes suivies dans l'industrie pour extraire l'argent des minerais qui en contiennent ne fournissent pas immédiatement de l'argent pur. Ce métal contient encore du cuivre et quelquefois un peu d'or. Dans tous les cas, on doit le purifier, soit pour l'amener à un état de pureté plus grand, soit pour isoler les traces d'or qu'il peut retenir, à cause de la grande valeur de ce métal précieux.

Le traitement que l'on fait subir à l'argent brut pour le purifier porte le nom de *raffinage* et se fait toujours dans des usines spéciales.

Nous diviserons donc ce chapitre en deux parties :

Première partie. — *Extraction de l'argent des minerais.*

Deuxième partie. — *Raffinage de l'argent.*

PREMIÈRE PARTIE.

EXTRACTION DE L'ARGENT DES MINERAIS.

On a vu précédemment combien sont différents les minerais d'argent; non seulement le métal précieux s'y trouve en proportions diverses, mais il est

associé à d'autres corps simples ou composés qui sont tantôt des substances combinées, tantôt des gangues simplement interposées.

Cette diversité dans la nature des minerais suffirait à expliquer la diversité des procédés métallurgiques; mais elle a aussi sa raison d'être dans une autre cause tout industrielle et économique; nous voulons parler des différences de situations qui résultent pour l'industrie de la position géographique des mines. Dans une région habitée et desservie par de nombreuses voies de communication, où le minerai peut être exploité sur place et le métal facilement exporté au dehors, où le combustible et la main-d'œuvre sont à bon compte, où les autres réactifs employés se trouvent sur place, on pourra exploiter des minerais même très pauvres et par des procédés relativement compliqués. Au contraire, dans des pays déserts, où il n'existe pas de routes, où l'on trouve à peine une population suffisante pour l'extraction du minerai, on ne peut utiliser que les portions riches, qui, seules, peuvent payer des frais d'exploitation et de transport, et l'on est obligé de s'adresser aux procédés métallurgiques les plus simples, en s'exposant à perdre une partie du métal.

D'après Roswag, voici le prix de l'extraction et du transport en Europe des minerais de Sicasica et d'Oruro, en Bolivie :

	Par tonne. fr.	c.	
Extraction du minerai.................	80	»	au minimum.
Transport jusqu'au port d'embarquement..	467	80	
Fret, assurance, frais du débarquement jusqu'à Hambourg....................	90	»	
Transport de Hambourg aux usines........	25	»	
Soit au total..................	662	80	

Ce total, en prenant pour la valeur du kilogramme d'argent 170 francs, représente $3^{kg},800$ d'argent. D'où il suit que les minerais, à une teneur de moins de $3^{kg},800$ par tonne, ou 0,38 pour 100, ne peuvent être transportés au dehors. Ils doivent donc ou bien être traités sur place par des procédés moins parfaits ou être abandonnés.

D'autre part, en suivant toujours le raisonnement de Roswag, et prenant ses chiffres pour base, on peut aussi calculer le prix de revient de l'argent traité sur place. Dans ces régions, il n'existe pas encore d'usine de fusion, et le procédé de l'amalgamation est seul usité.

L'extraction du minerai et son transport à l'usine d'amalgamation peut être évalué par tonne à 138 francs;

Son traitement par le mercure à 130 francs;

Soit au total 268 francs.

En réalité, ce nombre doit être multiplié par le coefficient 1,22, qui exprime le rapport $\frac{100}{82}$, parce qu'il faut traiter un peu plus d'une tonne de minerai pour extraire tout l'argent contenu dans une tonne, par l'amalgamation, la perte étant au moins de 18 pour 100 et le rendement au plus de $\frac{82}{100}$. Le total devient donc 327 francs.

De plus, il faut faire entrer en ligne de compte les frais du transport de l'argent en Europe, et aussi un impôt énorme de 17 fr. 80 par kilogramme d'argent, prélevé par le gouvernement péruvien sur l'argent exporté (1); ces frais se décomposent ainsi :

Transport terrestre et maritime, en Angletere, ou en France, ou en Allemagne.................	1 fr. 50 par kilogramme d'argent.
Impôt........................	17 80
Commission	» 70
Total........	20 fr. »

Ce chiffre, multiplié par le même coefficient 1,22, s'élève à 24 fr. 40. Il vient en déduction du prix de 170 francs par kilogramme d'argent que nous avons pris comme base, et le réduit à 145 fr. 60.

En divisant 327 francs par 145,60, on voit que le minerai doit contenir $2^{kg},24$ par tonne pour couvrir les frais de l'amalgamation et permettre l'exportation de l'argent qu'il contient.

Donc tout minerai dont la richesse n'est pas supérieure à $2^{kg},24$ d'argent par tonne, soit 0,224 pour 100, doit être rejeté aux haldes et abandonné.

C'est pour ces raisons qu'il s'accumule depuis des années, auprès des mines, des amas considérables de minerais considérés comme n'ayant aucune valeur, et qui contiennent de 2 à 3 kilogrammes d'argent à la tonne, alors qu'en Europe on traite avec avantage des minerais renfermant seulement 150 grammes et même 100 grammes à la tonne, c'est-à-dire vingt ou trente fois moins.

Nous diviserons le résumé que nous voudrions présenter du traitement métallurgique des minerais en six parties ou sections :

1re *Section.* — Traitement mécanique.
2e *Section.* — Traitement par le plomb ou par les matières plombeuses.
3e *Section.* — Traitement par le mercure ou amalgamation.
4e *Section.* — Traitement par d'autres réactifs.
5e *Section.* — Désargentation des plombs argentifères.
6e *Section.* — Désargentation des cuivres argentifères.

Nous nous occuperons tout d'abord du traitement mécanique qui s'applique à tous les minerais d'argent, à l'exception des plombs et cuivres argentifères, et qui a pour but d'amener le minerai dans un état physique favorable, soit en le séparant de la gangue, soit en le réduisant en fragments de petites dimensions.

Certains minerais sont traités par le plomb qui s'unit à l'argent; l'alliage se

(1) On peut s'étonner de l'existence d'un impôt de cette nature qui représente plus de 10 pour 100 de la valeur de l'argent; elle a évidemment pour conséquence de faire abandonner beaucoup de minerais qui seront peut-être repris plus tard lorsque des usines par fusion seront établies dans ce pays.

sépare des autres éléments du minerai et est traité ensuite comme plomb argentifère. Nous étudierons ces réactions dans la deuxième section.

La troisième sera consacrée aux procédés très variés et très répandus de l'amalgamation, qui consistent à former un amalgame d'argent qui est ensuite distillé.

La quatrième section comprendra tous les traitements qui ne rentrent pas dans le cadre de la deuxième et de la troisième.

Quant à la désargentation des plombs et des cuivres argentifères, elle doit faire l'objet d'une étude spéciale. En effet, un grand nombre de minerais contenant des quantités notables de plomb ou de cuivre ne pourraient être traités comme minerai d'argent, parce qu'ils ne contiennent qu'une dose d'argent très petite; on commence donc par isoler le plomb ou le cuivre; mais, comme le métal précieux se trouve réuni tout entier dans le plomb ou dans le cuivre, on traite de nouveau ces deux métaux pour en extraire l'argent lorsque ce traitement secondaire, qui vient ainsi se greffer sur le premier, peut couvrir les frais qu'il entraîne.

Tout naturellement, la deuxième section comprendra seulement l'ensemble des procédés employés pour unir l'argent au plomb, soit par l'emploi du plomb métallique, soit en se servant des matières plombeuses; le résultat de ces opérations étant la production d'un plomb argentifère, la deuxième section s'arrêtera là, l'extraction de l'argent de ce plomb argentifère devant faire l'objet de la cinquième section (désargentation des plombs argentifères).

Il est bien entendu qu'on ne doit rechercher dans les pages qui suivent que des indications générales sur les procédés employés et non des détails complets sur les méthodes suivies dans chaque usine. S'il nous a paru nécessaire de donner le principe des réactions qu'il est utile de connaître, même au point de vue de l'étude chimique de l'argent, nous n'avons pas la prétention de refaire le travail si remarquable que M. Roswag a publié à part, avec une compétence indiscutable, dans une autre partie de l'*Encyclopédie*.

PREMIÈRE SECTION.

PRÉPARATION MÉCANIQUE DES MINERAIS.

Le minerai possède, au moment où on l'extrait de la mine, un état physique qui n'est pas toujours favorable à un traitement métallurgique immédiat. Il peut être soit mélangé d'une gangue dure et résistante, soit en gros fragments, soit en masses friables ou en poussières. De là la nécessité de le séparer autant que possible de la gangue par un traitement mécanique préalable, et de le réduire en grains de dimensions convenables pour que les réactifs puissent agir rapidement.

Assurément, ce traitement mécanique n'est pas nécessaire dans tous les cas; on peut le supprimer lorsque la gangue est en petite quantité et que le minerai se réduit de lui-même en parcelles assez petites. Dans d'autres cas, le traitement mécanique s'opère en même temps que le traitement métallurgique,

comme il arrive, par exemple, dans certaines usines américaines, où le minerai assez friable est disposé en couches à la surface du sol mélangé avec les réactifs nécessaires pour l'amalgamation et que l'on fait piétiner par des mules. Ce broyage du minerai s'effectue alors en même temps que l'amalgamation. Aussi les procédés généraux de préparation mécanique des minerais ne sont-ils pas applicables dans tous les cas. Il nous a cependant paru utile de les rappeler ici en quelques mots, pour donner une idée de la série des traitements suivis dans le cas le plus compliqué, où l'on se trouve en présence de minerais agglomérés en gros fragments doués d'une certaine dureté, et mélangés d'une proportion notable de gangue.

Pour arriver à une préparation mécanique parfaite du minerai, il faudrait :

1° Subdiviser les fragments en grains contenant uniquement le minerai utile et en grains contenant uniquement de la gangue;

2° Séparer exactement les grains métalliques des grains de gangue.

Supposons que la première opération ait été faite de telle sorte que tous les grains aient les mêmes dimensions et la même forme; ce mélange se séparerait alors aisément en laissant tomber verticalement d'une grande hauteur les fragments de nature différente dans l'eau; ils arriveraient successivement au fond avec des vitesses inégales, dans l'ordre de leur densité et se superposeraient dans ce même ordre. Les couches successives contiendraient les grains de même densité, et la séparation serait opérée.

L'expérience nous apprend que, dans cette chute, les minerais d'argent se trouveraient dans les couches inférieures, les gangues qui les accompagnent ayant toujours une densité moindre, comme on peut le voir dans le tableau suivant :

		Densité.
Minerais...	Or plus ou moins argentifère.....	12 à 20
	Argent........................	10,4
	Galène........................	7,5
	Argyrose......................	6,9 à 7,2
	Argent rouge..................	5,5
	Cuivre gris...................	5,0 à 5,1
Gangues...	Calcaire......................	2,6 à 3
	Feldspath.....................	2,5 à 2,9
	Quartz........................	2,5 à 2,7
	Gypse.........................	2,2 à 2,4

On cherche en effet à remplir les conditions précédentes au moyen d'une série d'appareils, les uns destinés à broyer les fragments, tels que broyeurs, meules ou bocards, les autres destinés à les classer par grosseurs, tels que cribles et trommels. Cependant, avec quelque soin que l'on opère le traitement du broyage et du classement, on n'arrive jamais à avoir des grains de mêmes dimensions et de même forme, soit parce que le classement par les cribles n'est jamais parfait, soit parce que le broyeur donne des grains de formes très différentes, et que la forme intervient pour déterminer en partie la résistance du liquide pendant la chute des grains dans l'eau. L'augmentation de surface extérieure, qui rend plus considérable le frottement contre le liquide, peut faire

compensation à l'augmentation de densité, de sorte que la composition de chaque couche horizontale, dans le cas de fragments de formes différentes, n'est plus caractérisée par l'inégalité de densité, mais dépend d'un certain rapport entre la densité et la surface, pour des grains égaux en diamètres.

Aussi, après l'opération du broyage et du classement, est-on obligé d'avoir recours à des procédés plus compliqués pour séparer les grains utiles des grains stériles.

En donnant au liquide une vitesse et une direction convenables, on peut changer la loi qui lie la densité aux surfaces, de manière qu'en appliquant alternativement et systématiquement la chute libre du minerai dans un liquide sans vitesse et dans un liquide en mouvement on parvient à effectuer la séparation par densité, le premier mode tendant à exagérer les différences de densité, le second les différences de surface.

On peut aussi se servir du frottement des minerais soumis à un courant d'eau sur des surfaces planes. Le minerai est placé sur un plan un peu incliné et soumis à l'action d'une nappe liquide qui baigne la surface plane; il reste en repos ou est entraîné, suivant que la force développée par l'action du liquide est inférieure ou supérieure à la résistance due au frottement. La force dépend uniquement de la surface du grain, le frottement de sa densité.

D'autres principes encore servent de base aux divers appareils de séparation; nous les indiquerons en quelques mots à propos de chacun d'eux.

Nous distinguerons donc dans cette étude trois sortes d'appareils :

1° Appareils de broyage ;

2° Appareils de classement par grosseur;

3° Appareils de séparation, c'est-à-dire de classement par densité des grains déjà classés par grosseur.

1° Appareils de broyage.

Nous énumérerons sous ce nom différents appareils :

a. Le concasseur américain;

b. Les cylindres broyeurs;

c. Les bocards;

d. Les meules et appareils analogues.

a. — *Concasseur américain.*

Cet instrument, désigné aussi sous le nom de concasseur à mâchoires de Blake, sert beaucoup en Amérique, où l'on broie, grâce à lui, plusieurs millions de tonnes de minerais chaque année.

Il se compose essentiellement de deux mâchoires épaisses en fonte; l'une est à peu près verticale et assujettie à une masse énorme de fonte qui lui permet de résister au choc de l'autre mâchoire et de rester immobile; à une petite distance, se trouve une seconde mâchoire également très résistante et très épaisse qui peut tourner autour d'un axe horizontal, de manière que, la partie supérieure restant à distance fixe de la première mâchoire, la partie

inférieure s'en rapproche presque jusqu'au contact. Le mouvement de va-et-vient de la mâchoire mobile est obtenu à l'aide d'une simple bielle ou d'un excentrique, mis en mouvement par un axe, équilibré par deux puissants volants E, E', et recevant son action d'une machine à vapeur, à l'aide d'une forte courroie D (fig. 21). La matière est introduite par la partie supérieure dans l'espèce d'entonnoir formé par l'écartement des deux pièces de fonte, la partie inférieure de la mâchoire mobile touchant la mâchoire fixe, puis on écarte un peu la pièce mobile, ce qui fait descendre un peu de minerai, et le

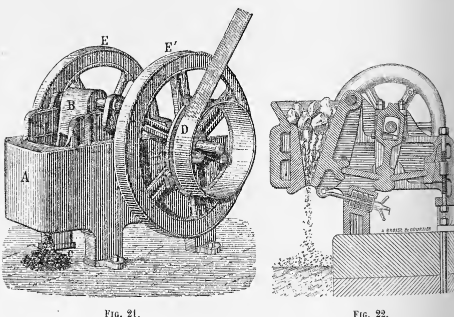


Fig. 21. Fig. 22.

jeu de l'appareil, ramenant un instant après les deux mâchoires l'une contre l'autre, écrase le minerai; le mouvement se continue ainsi par l'écartement et le rapprochement successifs de cette mâchoire mobile de fonte, le minerai concassé tombant à terre à chaque écartement.

Les figures 21 et 22, empruntées à l'article de Roswag et au *Dictionnaire* de Wurtz (article MÉTALLURGIE), donnent une idée de la construction et du fonctionnement de cet appareil.

Cet appareil peut concasser, par jour, avec une force de 8 à 10 chevaux, 75 à 80 tonnes de minerai dur, à une grosseur de 4 à 5 centimètres.

b. — *Cylindres broyeurs.*

La disposition générale des cylindres broyeurs peut être facilement comprise à l'inspection de la figure 23, également empruntée au *Dictionnaire de chimie* de Wurtz.

Deux cylindres de même diamètre, à surface très résistante, peuvent tourner

autour d'axes métalliques dans des coussinets portés par un solide bâti en fonte. Les coussinets de l'un des cylindres sont fixes, ceux de l'autre étant mobiles dans une glissière horizontale.

Généralement, les deux cylindres se commandent mutuellement par l'intermédiaire d'engrenages calés sur leurs axes, de sorte que la rotation de l'un se communique à l'autre.

Ces cylindres sont maintenus par des cales à une distance égale à la grosseur

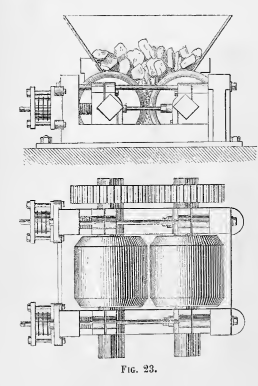


Fig. 23.

que l'on veut donner aux grains de minerai. Néanmoins, pour éviter les bris d'appareils, si la résistance devenait trop considérable, le cylindre dont les coussinets sont mobiles doit pouvoir s'écarter au besoin du cylindre fixe. On réalise cette condition dans beaucoup d'appareils au moyen d'un ressort à pression variable formé d'épaisses rondelles de caoutchouc vulcanisé, séparées par de minces plaques de tôle, qui presse l'un contre l'autre les deux cylindres. Si un fragment présente une résistance trop grande, les ressorts s'écartent et le laissent passer. Dans d'autres appareils, cette condition est également bien réalisée en fixant au cylindre mobile un levier dont le bras extérieur très long porte un contrepoids B' dont on peut faire varier à volonté le poids et l'écartement.

Habituellement, on emploie trois jeux de cylindres; le premier jeu est formé de deux cylindres d'assez grand diamètre (jusqu'à 1 mètre) et destiné à broyer les gros fragments, c'est le *dégrossisseur*. Au-dessous se trouve un double jeu de cylindres plus petits dans lesquels passe le minerai *dégrossi*.

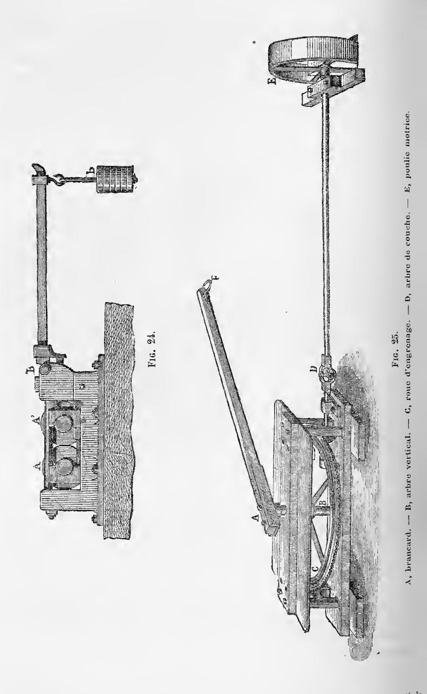


Fig. 24.

Fig. 25.

A, brancard. — B, arbre vertical. — C, roue d'engrenage. — D, arbre de couche. — E, poulie motrice.

La force motrice est ordinairement communiquée au moyen d'un appareil de traction ou manège à mulet ou cheval, représenté figure 25.

c. — *Bocards.*

Ces appareils, d'un usage général en métallurgie, sont souvent employés pour la préparation des minerais argentifères.

L'organe essentiel d'un bocard est un pilon A formé d'un madrier en bois nommé flèche, ou d'une tige de fer, portant à sa partie inférieure un lourd sabot B, qui peut être en fonte, en cuivre ou en bronze, suivant les pays. Ce

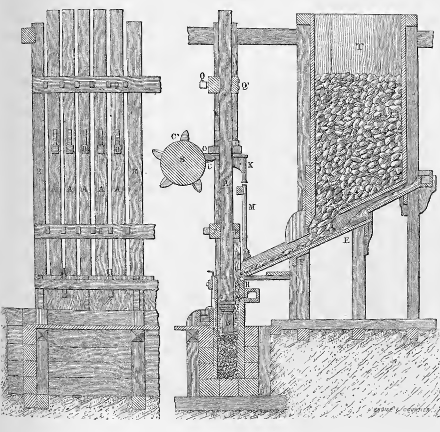


Fig. 26.

pilon est alternativement soulevé et abaissé par le jeu régulier d'un arbre S, qui tourne constamment et qui est armé de cames c, c'. Il retombe ainsi d'une hauteur invariable pour le même appareil sur la sole D d'une auge, où il broie le minerai. Les parties pulvérisées sous ces chocs répétés sont entraînées par un courant d'eau.

L'élimination des minerais broyés se fait, soit par le courant d'eau dont on règle convenablement la vitesse, soit au moyen de toiles métalliques dont on garnit un des côtés de l'auge.

Suivant la nature du minerai que l'on doit broyer on fait varier le poids du pilon ou sa hauteur de chute, de manière à obtenir un choc plus ou moins puissant. Le poids du pilon varie de 50 à 250 kilogrammes; la hauteur de chute de 10 à 30 centimètres. Plus la hauteur de chute est faible, plus le broyage est fin.

Les pilons sont associés par *batteries* de 3, 5, 6 ou 9; un même arbre S les met en mouvement. Leurs sabots broient le minerai dans une même auge qui contient toute la batterie; ils sont séparés par des intervalles de 2 à 3 centimètres; le même jeu existe entre eux et les parois de l'auge. Les flèches des pilons sont guidées par des traverses Q, Q′ et P, P′, fixées aux quatre montants R, R... de l'appareil, et portent souvent des glissières qui assurent leur direction.

La manière dont on alimente l'auge de minerai à broyer varie beaucoup. La figure 26 représente une des meilleures dispositions employées pour que cette alimentation se fasse mécaniquement, ce qui est toujours préférable. Le minerai est contenu dans une grande trémie T, dont la partie inférieure vient s'ouvrir sur une table EFG munie de rebords, inclinée de manière que le minerai ne glisse pas naturellement sur sa surface, et supportée par la pièce F, sur laquelle elle se trouve en équilibre; l'extrémité antérieure de cette table est située au-dessous du rebord H de l'auge. Lorsque la couche de minerai contenue dans l'auge diminue, le pilon s'abaisse à chaque choc, et un taquet K qu'il porte communique à cette table, en venant frapper sur la tige M qui lui est liée, des secousses qui font tomber dans l'auge une certaine quantité de minerai, jusqu'au moment où le pilon, soulevé de nouveau par une quantité suffisante de minerai à broyer, ne pourra plus agir sur la tige M.

Un pilon consomme environ la force d'un cheval-vapeur.

Les bocards ont reçu un grand nombre de perfectionnements, destinés soit à augmenter leur rendement en diminuant les frottements et l'usure des sabots, soit à les rendre plus portatifs. Cette dernière condition est, en effet, précieuse dans certaines exploitations de l'Amérique du Nord.

On trouvera, au sujet de ces perfectionnements, des détails très complets dans l'ouvrage souvent cité de Roswag (MÉTALLURGIE DE L'ARGENT, article de l'*Encyclopédie chimique*), ouvrage auquel nous devons constamment faire des emprunts. De nombreux dessins font comprendre les dispositions nouvelles adoptées dans les différents pays; ce que nous venons d'exposer suffit pour donner une idée du principe des appareils.

d. — *Meules et appareils analogues.*

Dans beaucoup d'exploitations américaines, on emploie, pour broyer le minerai, des appareils nommés *arrastres* ou *arrastras*, qui sont des auges circulaires pavées en pierres dures et sur le fond desquelles frottent des pierres plates très dures et pesantes appelées *voladoras*. Ces pierres plates sont au nombre de quatre dans chaque arrastre; elles ont 1 mètre de longueur et près de 40 centimètres de section. Elles sont fixées à des tiges de fer verticales

implantées elles-mêmes à angle droit aux leviers horizontaux d'un manège mis en mouvement par des mules. Le minerai est broyé ainsi dans ces arrastres par le frottement des voladeras sur le fond. Habituellement, le minerai exploité dans ces pays est assez friable pour qu'on puisse le broyer complètement dans ces appareils assez imparfaits; d'autre part, ce minerai est traité par le procédé de l'amalgamation, et le traitement métallurgique se fait en même temps dans l'arrastre. Aussi aurons-nous l'occasion de revenir un peu plus loin et avec plus de détails sur l'organisation des arrastres dans lesquels le minerai est non seulement broyé, mais amalgamé.

On pourrait, pour la même raison, réserver l'étude des autres appareils du broyage analogues aux meules qui servent à la fois au broyage et à l'amalgamation. Toutefois, ces appareils étant très rudimentaires et imparfaits, il nous suffira de citer leurs noms :

La *trapiche* est un appareil employé au Chili. C'est un moulin analogue aux broyeurs employés en Europe pour les olives. Une roue pleine verticale (en fonte ou en pierre), attachée à l'axe moteur vertical, roule sur une sole concave également en fonte ou en pierre, où l'on jette le minerai.

Le *tintin* est un simple mortier en pierre de 25 centimètres de diamètre, dans lequel le minerai est broyé par un ouvrier, avec un pilon en fer. Généralement, on ajoute du mercure, et un filet d'eau entraîne les matières stériles, tandis que les métaux précieux restent à l'état d'amalgame.

Le *marray* se compose de deux pierres : l'une inférieure, de 90 centimètres de diamètre, concave, qui reçoit le minerai; l'autre, supérieure, est une boule presque sphérique, en syénite dure, de 60 centimètres de diamètre, garnie de deux hampes en fer à la partie supérieure, au moyen desquelles on fixe sur elle une planche de 8 mètres de long, en bois de cannelle, à l'aide de courroies de cuir. Deux hommes, assis à chaque extrémité de la pièce de bois, la font balancer doucement d'une manière continue, de façon à faire rouler la pierre tout en la déplaçant.

2° APPAREILS DE CLASSEMENT PAR GROSSEUR.

Nous nous occuperons successivement des cribles et des trommels :

a. — *Cribles.*

Les cribles sont formés par de simples cadres rectangulaires en bois, garnis de barreaux plus ou moins rapprochés ou d'une toile métallique plus ou moins fine. Il y a des cribles fixes et des cribles mobiles. Les premiers ont une inclinaison suffisante pour que les fragments de minerai, après avoir roulé à la surface, soient déversés à chaque instant et par leur propre poids dans une caisse placée à côté. Les cribles mobiles sont suspendus à des chaînes ou maintenus par des planches élastiques faisant fonction de ressort, et reçoivent d'un arbre à cames une série de secousses qui tamisent le minerai.

Souvent on superpose une série de cribles dont les mailles ont un diamètre variable. Les plus gros occupent la partie supérieure; les minerais, après avoir traversé le premier, se tamisent sur les autres dont les mailles sont de plus en plus serrées et qui séparent des fragments de plus en plus fins, qu'on désigne par des numéros correspondants à ceux des cribles.

Le criblage se fait soit à sec, soit en présence de l'eau dans laquelle le minerai se trouve délayé; ce dernier cas est préférable, parce que l'adhérence des menus fragments et des poussières avec les fragments plus gros se trouve diminuée, et que le classement est plus parfait.

b. — *Trommels.*

On désigne sous le nom de trommel une sorte de crible d'une forme particulière. C'est généralement une enveloppe cylindrique ou conique en tôle perforée ou en toile métallique, dont l'axe est légèrement incliné sur le plan horizontal, et qui peut recevoir un mouvement de rotation autour de cet axe. Cette rotation est transmise à l'appareil au moyen d'une série d'engrenages ou de courroies, soit que l'axe lui-même soit mis en mouvement et entraîne avec lui le cylindre, soit que le cylindre tourne seul autour de l'axe immobile.

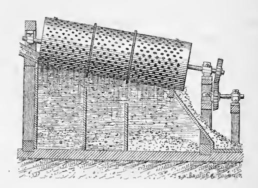


Fig. 27.

Le minerai préalablement broyé arrive à l'intérieur avec un courant d'eau, et descend peu à peu jusqu'à l'extrémité inférieure du cylindre, où se déversent les fragments trop gros pour pouvoir passer à travers les mailles et qu'on doit broyer de nouveau.

Généralement, comme on le voit dans la figure 27, le trommel est muni de tôles ayant des ouvertures croissantes depuis sa partie supérieure jusqu'à sa partie inférieure, de sorte qu'en recueillant séparément les matières qui ont traversé ses parois, on obtient les diverses catégories de grosseur.

Dans d'autres appareils (voy. fig. 28), c'est un cylindre creux, garni de trois espèces de toiles métalliques dont les mailles sont de grosseurs différentes. Les secousses nécssaires pour forcer le passage du minerai à travers

les toiles sont obtenues au moyen d'une roue à rochet frappant contre un taquet, comme on le voit sur la figure.

Les trommels peuvent marcher soit à bras, soit à mulets ou à chevaux, soit mécaniquement. Ils sont susceptibles de nombreuses modifications de détail que nous nous dispenserons d'indiquer.

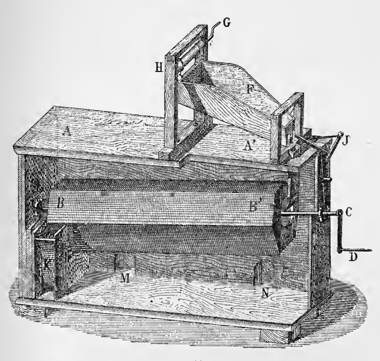


Fig. 28.

D'ailleurs, dans beaucoup de cas, on peut se dispenser d'effectuer un classement par grosseur, un grand nombre des appareils de séparation qu'il nous reste maintenant à passer en revue permettant de classer à la fois par grosseur et par densité.

3° APPAREILS DE SÉPARATION.

C'est-à-dire appareils de classement par densité.

Nous distinguons parmi ces appareils :
a. les cribles hydrauliques ;
b. les caisses à tombeau ;
c. les tables dormantes ;
d. les tables tournantes ;
e. les tables à secousses.

a. — *Cribles hydrauliques.*

Le plus simple des cribles hydrauliques, employé dans les petites exploitations, se compose d'une caisse C dont le fond est formé d'une grille serrée et qui plonge dans une cuve V remplie d'eau. On met dans la caisse une charge de minerai broyé et classé par grosseur. La caisse est fixée par une tige de fer à une longue poutre horizontale reliée, en O, à une charpente fixe en bois et pouvant tourner autour du point de suspension O, comme le fléau d'une balance.

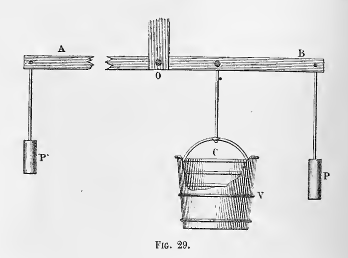


Fig. 29.

Des contrepoids P et P′ sont fixés aux extrémités de la poutre. On imprime à l'appareil, soit à la main, soit au moyen d'un mécanisme quelconque, un mouvement alternatif de haut en bas et de bas en haut, mouvement qui se continue de lui-même pendant un certain temps et qu'on renouvelle par une autre impulsion lorsque les oscillations du fléau deviennent trop petites.

Grâce à ce mouvement, la caisse chargée de minerai est alternativement plongée dans l'eau de la cuve et élevée au dehors ; l'eau de cette cuve entre et sort à chaque oscillation dans la caisse en passant par le fond, soulevant les grains d'autant plus facilement que leur densité est moindre. Les plus légers montent à la surface et les plus lourds gagnent le fond, où ils sont retenus par la toile métallique à mailles serrées. Après un nombre suffisant d'oscillations, les diverses substances se classent par zones horizontales d'après l'ordre de leurs densités, et on peut enlever les gangues pauvres, qui viennent à la surface du dépôt, au moyen d'une spatule. On les remplace par du minerai mélangé et on continue ainsi jusqu'à ce que la caisse soit pleine de minerai purifié. On vide à ce moment la caisse et on recommence la série des opérations en la remplissant à nouveau.

Dans les grandes exploitations, on emploie de préférence les cribles à secousses et les cribles continus à secousses rapides.

Les cribles à secousses sont formés d'une caisse en bois ou en métal A, divisée en deux compartiments au moyen de la cloison DC. A la partie supérieure d'un des compartiments (celui de droite sur la figure), se trouve fixé un cadre horizontal E, muni d'une toile métallique à mailles plus ou moins serrées. Dans l'autre, se meut un piston F supporté par une tige G.

Ce piston reçoit son mouvement vertical alternatif par le moyen d'une manivelle représentée sur la figure.

On étale le minerai en couche de 10 à 25 centimètres sur la grille du crible E, après un premier classement par grosseur, puis la caisse est remplie d'eau depuis le piston jusqu'au tamis, de manière que les grains de minerai

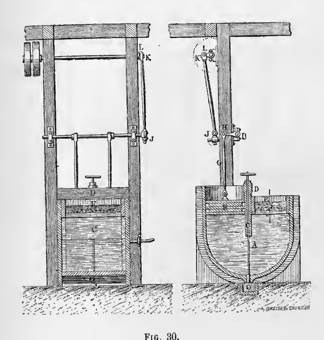


FIG. 30.

commencent à être mouillés par l'eau au milieu de la course du piston. Le mouvement de bas en haut et de haut en bas du piston refoule l'eau à l'intérieur du tamis, où elle soulève les grains plus ou moins haut suivant leur densité, et la force ensuite de s'écouler en laissant retomber les grains librement. Ces mouvements sont très rapides; on peut aller jusqu'à 60 coups de piston par minute.

Au bout de peu de temps, si l'on arrête le jeu du piston, on trouve les grains les plus denses et, par conséquent, les plus riches sur les mailles du tamis, et à la surface les grains légers formés presque uniquement de gangue. On sépare avec une râcle en tôle les diverses couches horizontales en produits finis, produits à retraiter et produits stériles à rejeter.

Le crible peut avoir de 45 à 50 centimètres de largeur et de 0^{m},60 à 1 mètre

de longueur. On peut y traiter complètement dans un jour 2 mètres cubes de minerai pour des grains de grosseur moyenne.

Une partie du minerai provenant des fragments brisés pendant le travail, passe à travers la grille; ordinairement, c'est une partie très riche qu'on recueille à part au moyen de l'orifice O.

On voit que ces cribles à secousses ne sont que des cribles hydrauliques ordinaires perfectionnés.

Les cribles continus à secousses rapides, ou cribles continus du Harz, reposent sur un principe un peu différent.

Ces appareils se composent d'une série de cribles A, A′, A″ disposés en

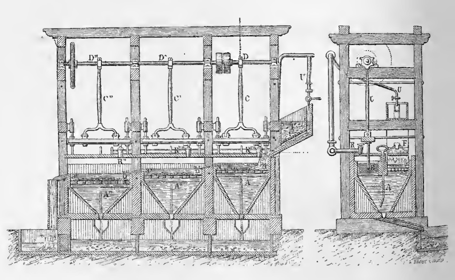


Fig. 31.

gradins de manière que le minerai arrivant avec l'eau sur le crible A soit entraîné successivement sur les cribles A′ et A″. Une série de pistons B, B′, B″, par l'intermédiaire des tiges C, C′, C″ et des excentriques, D, D′, D″ communiquent au minerai, dans chacune des caisses placées au-dessous des cribles, une série de secousses rapides et de petite amplitude. Ces caisses sont analogues à celles des cribles à secousses, et remplies d'eau. Ce qu'il y a de particulier, c'est qu'on dépose à l'avance sur les cribles des lits de grenailles un peu plus grosses que celles que l'on veut séparer et de densité variable, le crible A contenant des grenailles de même densité que les grains les plus lourds du minerai, et les densités des grenailles des cribles diminuant à mesure que l'on descend dans la série. L'expérience a, en effet, démontré que, lorsque le minerai arrive ainsi sur ces gradins de cribles chargés de grenailles soulevées très rapidement par les secousses, un lit de grenaille se laisse traverser seulement par les fragments de minerai ayant une densité supérieure ou égale à celle des grenailles disposées d'avance sur le crible.

La grosseur de ces grenailles est telle qu'elles ne peuvent traverser le crible,

tandis que les mailles de ce dernier laissent passer les grains du minerai qui se rassemble au fond des caisses et qui est entraîné par un courant d'eau.

Si l'on voulait, par exemple, séparer avec ces appareils un mélange de galène (D=7,5), de pyrite (D=5) et de blende (D=4,1), on disposerait sur le crible A des grains de galène, en A′ des grains de pyrite, et en A″ des grenailles de blende, et on recueillerait dans les trois caisses correspondantes, de la galène, de la pyrite et de la blende sensiblement pures.

b. — *Caisses à tombeau.*

On appelle ainsi, à cause de leur forme, de longues caisses en bois BC dont le fond présente une légère inclinaison ; elles sont fermées à leur extrémité C

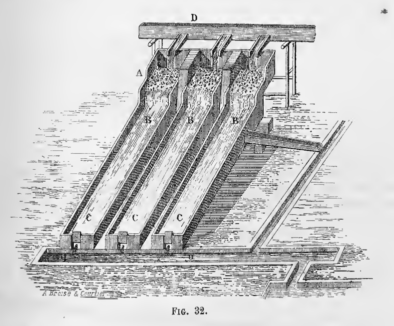


Fig. 32.

par une planche percée de plusieurs ouvertures à différentes hauteurs. En A, à la tête des caisses, se trouve une banquette sur laquelle on place le minerai à laver. On y fait arriver une eau courante au moyen du conduit qui porte plusieurs ouvertures correspondant aux caisses. Le minerai mis en suspension dans l'eau tombe dans la caisse BC et se dépose sur le fond, d'après sa densité, à différentes distances de A. Les parties les plus légères et les poussières sont entraînées par le courant. Lorsque la caisse est pleine d'eau, on arrête l'écoulement de l'eau par le canal D, et on débouche une des ouvertures de l'extrémité de la caisse, en C. Les eaux bourbeuses s'écoulent dans un canal U, qui les amène dans des bassins de dépôt où s'opère un nouveau triage. On bouche de nouveau les ouvertures C et on recommence le lavage d'une nouvelle quantité de minerai, jusqu'à ce que le dépôt formé dans les caisses ait une épaisseur de

plusieurs centimètres. A mesure que cette épaisseur augmente, on ouvre pour faire écouler les eaux bourbeuses des ouvertures placées en C de plus en plus haut.

Le minerai déposé au fond de la caisse est divisé en trois portions :

La partie qui se trouve vers la tête est souvent assez pure pour pouvoir être traitée immédiatement. Celle qui s'est déposée au milieu et celle qui se trouve dans le bas sont recueillies séparément et destinées à être soumises à de nouveaux lavages.

c. — *Tables dormantes.*

Ces appareils se composent de tables inclinées de 7 à 8 mètres de longueur, ordinairement accolées deux à deux, munies de rebords sur les côtés pour

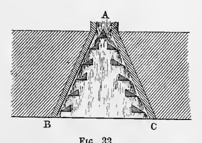


Fig. 33.

maintenir l'eau qui coule à leur surface. A la tête se trouve un distributeur par lequel on peut faire arriver à volonté de l'eau chargée de minerai ou de l'eau pure. Ce distributeur, plus incliné que le reste de la table, a la forme d'un plan

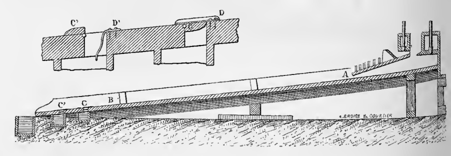


Fig. 34.

triangulaire ABC ; il porte une ouverture en A, et, sur les côtés AB et BC, de petits prismes triangulaires en bois, destinés à diviser l'eau qui arrive en A et à la répartir en une nappe uniforme sur toute la surface de la table. A l'extrémité inférieure de la table, sont disposées deux ouvertures transversales, suivant la largeur de la table, fermées au début par une pièce de bois C pouvant se relever autour d'une charnière, et une pièce de cuir clouée en D qui la recouvre et peut être rabattue dans l'intérieur de l'ouverture, pour y laisser tomber l'eau.

Ces ouvertures communiquent avec des canaux qui amènent les eaux dans des bassins de dépôt.

On laisse arriver sur la table, pendant quelques minutes, de l'eau chargée de minerai ; l'inclinaison est telle que les parties qui s'écoulent peuvent être considérées comme stériles ; elles sont rejetées par-dessus les ouvertures C et C' qui restent bouchées. On arrête alors l'arrivée du minerai et on fait arriver sur la table un léger courant d'eau pendant une ou deux minutes pour laver le minerai enrichi qui s'y est déposé, et entraîner les parties de gangue qui peuvent être restées et tombent dans une des ouvertures C. On fait ensuite arriver sur la table un courant d'eau rapide, et, au moyen d'un balai, on force le minerai fini, resté à la surface, à s'écouler dans le second canal par l'ouverture C' l'ouverture C étant fermée.

d. — *Tables tournantes.*

Ces tables sont assez employées au Harz.

La table tournante est formée d'une surface conique ABC en bois, de $2^m,60$ de rayon, dont les génératrices sont inclinées seulement de 5 degrés sur l'horizon. Elle est portée par un axe vertical en bois ou en fer BD, qui lui communique un mouvement de rotation.

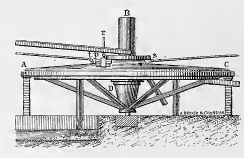


Fig. 35.

Une auge circulaire fixe entoure l'arbre et est divisée en deux compartiments, dont l'un reçoit de l'eau pure et l'autre de l'eau qui entraîne le minerai ; les bords de l'auge étant dentelés, l'eau pure ou chargée de minerai s'écoule sur la table tournante, et s'épanouit en éventail en suivant les lignes de plus grande pente qui sont les génératrices du cône. La vitesse d'écoulement diminuant depuis le sommet du cône jusqu'à la base, la surface se garnit de minerais dont les densités vont en décroissant depuis le sommet jusqu'aux bords.

Les produits stériles sont entraînés par le courant d'eau ; les autres sont classés et séparés par des brosses ou balais qui nettoient la surface de la table. La disposition de ces parties accessoires peut d'ailleurs varier beaucoup.

On traite sur une table tournante trois fois plus de matière que sur une table dormante ; les produits sont plus purs, les pertes moindres, et la main-d'œuvre presque nulle. La force motrice nécessaire est d'environ un quart de cheval par table.

e. — *Tables à secousses.*

Ces appareils qu'on emploie aussi quelquefois à la place des tables dormantes sont formés d'un plancher incliné BC, établi sur de forts madriers en bois, qui lui donnent un poids considérable et une grande solidité. Ce plancher est suspendu par quatre chaînes *ab*, *a'b'* et *tt'*, *tt'*. Les deux premières chaînes *ab*, *a'b'*, sont fixées à des supports invariables ; les deux autres *tt'*, *tt'*, à un long levier mobile LL' qui tourne autour de l'axe fixe OO' et à l'aide duquel on peut faire varier un peu la hauteur de la partie C du plancher au-dessus du sol en implantant des fiches en fer, en différentes hauteurs, sur le support vertical *x y* fixe.

L'arbre de couche horizontal XX' porte des cames CC' qui agissent sur un levier en bois coudé K, lequel, à chaque impulsion, pousse en avant le plancher BC et l'abandonne ensuite à lui-même ; il vient alors choquer contre les madriers fixes en bois, de sorte qu'à chaque passage des cames devant le levier K succède un ébranlement violent de la table.

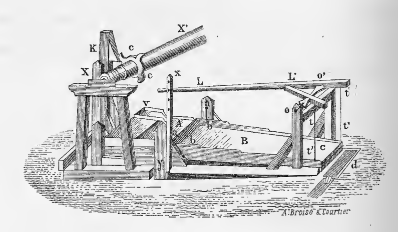


Fig. 36.

Au-dessus du plancher BC se trouve disposé un réservoir V qui reçoit l'eau et le minerai ; le mélange se rend ensuite sur un plan incliné A, triangulaire, qui porte sur les côtés de petits prismes en bois destinés à briser le courant d'eau, pareils à ceux des tables dormantes.

Sous l'influence des secousses successives auxquelles se trouve soumis le minerai à mesure qu'il tombe sur le plancher BC, il se classe par ordre de densité. Enfin le courant d'eau entraîne le stérile dans les réservoirs de dépôt *d*.

Ces tables ont ordinairement de 3 à 4 mètres de longueur et 1^{m},30 de largeur. Le nombre moyen des chocs est de 30 par minute. L'inclinaison et la tension des chaînes varient d'un cas à l'autre et sont réglées à volonté.

DEUXIÈME SECTION.

TRAITEMENT PAR LE PLOMB ET PAR LES MATIÈRES PLOMBEUSES.

Nous parlerons seulement dans cette section du traitement par voie sèche au moyen du plomb métallique ou des matières plombeuses, réservant les traitements par voie humide pour la quatrième section. Encore ne nous occuperons-nous que des minerais d'argent proprement dits, réservant le traitement des mattes pour les cinquième et sixième sections.

Le traitement des minerais d'argent par le plomb et les matières plombeuses est fondé sur la propriété que possède le plomb de dissoudre l'argent lorsqu'il atteint la température de sa fusion (+ 330 degrés), de sorte que de l'argent métallique mélangé de gangue se dissout dans le plomb fondu et se sépare de cette gangue. L'alliage ainsi obtenu, plus ou moins riche en argent, que l'on appelle *plomb d'œuvre*, est ensuite enrichi par des procédés spéciaux de manière à contenir une quantité convenable d'argent, quantité déterminée par expérience, puis cet alliage riche est enfin soumis à la coupellation, qui élimine le plomb et laisse de l'argent à peu près pur.

Il suit de là que le traitement des minerais d'argent par le plomb ou les matières plombeuses comprend trois opérations successives :

1° Réaction des minerais sur le plomb ou les matières plombeuses, ou préparation du plomb d'œuvre ;

2° Enrichissement du plomb d'œuvre;

3° Coupellation.

Après cette dernière opération, l'argent contient encore un peu de plomb (2 pour 100); il est nécessaire de le raffiner.

1° PRÉPARATION DU PLOMB D'ŒUVRE.

Lorsque, à la suite des traitements mécaniques cités plus haut, on a rassemblé une quantité suffisante de minerais d'argent très riches et surtout ne contenant que très peu de sulfures ou d'antimoniures, on peut mettre en œuvre le procédé du traitement métallurgique le plus simple, qui est la dissolution de l'argent dans le plomb fondu.

Le minerai contenant, par exemple, l'argent à l'état natif est plongé dans du plomb maintenu en fusion dans un chaudron, à une température un peu supérieure à 500 degrés. L'argent se dissout, et la gangue, en se séparant, remonte à la surface du bain.

Quelquefois on mélange le minerai avec une certaine quantité d'agglutinant: brai ou goudron, chaux à l'état de lait épais, argile en bouillie claire, et on sèche le mélange avant de l'introduire dans le bain. D'autres fois on laisse tomber le bain de plomb fondu sur un mélange de minerai et de flux, dans un

chaudron de fonte chauffé au rouge sombre. On écume le bain dès que les crasses sont en quantité suffisante; celles-ci sont considérées comme des minerais pauvres, car elles contiennent encore un peu d'argent, et traitées comme tels par des procédés plus compliqués.

Souvent on purifie ce premier alliage au moyen de ce qu'on appelle le perchage au bois ou le *polen*. On introduit dans le bain fondu des perches de bois qui produisent un bouillonnement et facilitent l'oxydation des métaux et la production des crasses, en même temps que les arséniures forment des fumées d'acide arsénieux.

Même lorsque l'argent est uniquement contenu dans le minerai à l'état natif, il ne se dépouille pas complètement, surtout si la température n'est pas assez élevée (600 à 700 degrés), pour produire au moins le ramollissement des gangues. Aussi doit-on toujours traiter les crasses qui se produisent. Ces imperfections font que ce procédé extrêmement rapide n'est pas très répandu. Le plomb d'œuvre obtenu contient environ de 6 à 7 pour 100, quelquefois un peu plus; rarement, et c'est le maximum, 17 pour 100 d'argent. Il est destiné à être directement coupellé ou bien enrichi par pattinsonnage ou zingage.

Nous venons de dire que dès que les minerais contiennent une portion notable d'argent à un autre état qu'à celui d'argent natif, le traitement précédent n'est plus que difficilement applicable. On doit alors soumettre ces minerais à un traitement métallurgique plus compliqué, soit en les fondant dans des fours spéciaux avec des réactifs convenables, soit en les grillant préalablement pour les traiter ensuite après grillage; ce dernier procédé est surtout utile pour les minerais sulfurés et pour les mattes.

La fonte des minerais qui peuvent être traités sans grillage préalable, peut s'exécuter quelquefois dans des creusets en graphite ou en terre réfractaire; c'est le cas le plus simple. On mélange alors le minerai avec des proportions variables de flux, composé de borax, potasse, soude, litharge, verre pilé, fer métallique, etc., et d'un excès de plomb en grenailles. La température est assez élevée pour que les scories deviennent liquides et entraînent à la partie supérieure les matières étrangères, tandis que l'argent reste combiné au plomb. On ajoute de nouvelles portions de ce dernier métal dans les creusets, si cela est nécessaire, pour que la richesse de l'alliage corresponde à un titre convenable. Roswag (*loc. cit.*) nous aprend que ce procédé est fort usité en Espagne, au Mexique, et qu'on l'emploie également en Chine.

Lorsque le minerai ne peut être traité au creuset, et que la nature de la combinaison qu'il contient l'exige, il faut opérer un traitement analogue dans des appareils de forme plus compliquée, appelés *fours à manche*, dans lesquels le minerai, mélangé de flux, est soumis à la fois à l'action d'une température élevée et à celle d'un violent courant d'air, amenés par des tuyères un peu analogues à celles des hauts fourneaux.

Le four à manche affecte d'ailleurs bien des formes différentes, suivant les pays où on l'emploie. Nous n'en décrirons qu'une, pour donner une idée du traitement qui se fait dans ces appareils. C'est celle du four *castillan* dont nous empruntons le dessin et la description à l'article de Roswag (Métallurgie de l'argent), si souvent cité dans ce chapitre.

M est le gueulard; A' le plancher de chargement; A'B l'escalier pour monter à ce plancher; C le carneau des fumées; D la cheminée intérieure du four à manche, en briques réfractaires; E, E', E'' les tuyères destinées à amener le vent, en communication, par la conduite souterraine OO' et par les tuyaux en fonte verticaux (1) FO et F'O', avec le ventilateur soufflant; F, F', valves pour régler le vent.

L'appareil est soutenu par les colonnes en fonte AG, A'G'. Le minerai est mélangé de charbon, de litharge et de scories plombeuses, dont une partie

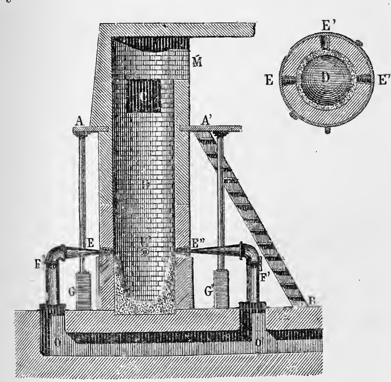


Fig. 37 et 38.

provient d'opérations précédentes. Il arrive, en effet, fréquemment qu'un traitement fait avec des minerais donne des scories contenant encore assez d'argent et même d'or (s'il s'agit de minerais aurifères), pour qu'on puisse les faire repasser dans un autre traitement.

On comprend que, dans ce procédé, l'union de l'argent au plomb se fait à peu près comme dans le procédé de l'imbibition directe. Sous l'influence du combustible mélangé (charbon ou coke), les matières plombeuses oxydées

(1) D'après Roswag (MÉTALLURGIE DE L'ARGENT, p. 183, note), le nom de four à manche vient des mots espagnols *horno de manga*; *manga* est le cylindre en cuir qui établit la liaison du tuyau F avec la base en tôle de la tuyère, dans la plupart des fours espagnols, cylindre qui ressemble à la manche d'un habit.

(litharges) donnent du plomb métallique. Les minerais d'argent (argent natif, sulfures, arséniures, antimoniures) se séparent en donnant de l'argent qui s'unit au plomb et fournit le plomb d'œuvre, tandis que les autres éléments et les gangues passent dans les scories. On remplace aussi quelquefois les litharges par des galènes qui donnent aussi du plomb métallique; mais il faut alors ajouter du fer métallique ou des minerais de fer qui s'emparent du soufre et fournissent des *mattes*. Ces mattes peuvent être encore assez argentifères pour être grillées et traitées ensuite comme minerais d'argent par des procédés analogues. Enfin on utilise aussi comme matières plombeuses, pour remplacer les litharges, dont le prix est trop élevé et les galènes dont la présence complique le traitement, des nombreux produits oxydés, intermédiaires et secondaires, fournis chaque jour par les appareils de coupellation, de pattinsonnage ou de zingage, tels que *abstrichs, abzugs*, fonds de coupelle, crasses de réduction, crasses noires et autres.

Dans beaucoup de cas, la nature du minerai oblige les fondeurs à le griller préalablement; on élimine ainsi une grande partie du soufre, de l'arsenic et autres éléments unis à l'argent et, en outre, on désagrège plus complètement la masse des minerais, ce qui facilite le traitement. Le minerai est grillé, soit dans des fours spéciaux, soit en tas à l'air libre; il est ensuite traité au four à manche. Enfin, certains minerais, pauvres en argent et contenant une grande quantité de matières étrangères, sont fondus avec des pyrites qui entraînent des sulfures métalliques et tout l'argent contenu. On sépare ainsi, dans cette première fusion, la majeure partie des gangues, et on obtient les *mattes crues* argentifères. Ces mattes crues sont grillées à plusieurs reprises, puis le résidu de ce grillage est traité au four à manche, comme on l'a indiqué précédemment.

On voit que les diverses méthodes employées pour obtenir le plomb d'œuvre sont assez différentes dans leurs détails, tout en offrant toujours les mêmes caractères généraux. On trouvera, d'ailleurs, leur description complète dans les articles spéciaux souvent cités, de la MÉTALLURGIE DE L'ARGENT et de la MÉTALLURGIE DU PLOMB.

2° ENRICHISSEMENT DU PLOMB D'ŒUVRE.

Nous avons vu que le plomb d'œuvre obtenu par les fondeurs contient au plus de 6 à 7 pour 100 d'argent. Dans certains cas très rares, la teneur en métal précieux peut aller jusqu'à 17 pour 100; mais le cas ne se présente qu'exceptionnellement, avec des minerais très riches en argent natif, et on doit, en général, considérer les plombs d'œuvre comme étant au titre maximum de 0,5 à 7 pour 100 d'argent, et souvent à un titre inférieur.

Pour retirer l'argent de ces plombs d'œuvre, un procédé très simple se présente tout d'abord à l'esprit : c'est la coupellation directe. L'alliage est chauffé au rouge dans une coupelle, dont le fond est formé de cendres d'os ou de matières analogues, destinées à absorber la litharge. L'oxygène de l'air qui arrive librement à la surface du bain et peut y être injecté par des tuyères oxyde le plomb, qui disparaît peu à peu à l'état de litharge dans les pores de la coupelle, véritable filtre, tandis que le bouton d'argent reste inaltéré, souillé seu-

lement de traces de plomb. Ce procédé est, en effet, employé, et dans une description raisonnée des procédés industriels employés pour extraire l'argent du plomb d'œuvre, son étude devrait trouver sa place ici, à la suite de celle de la formation du plomb d'œuvre. C'est, en effet, la marche suivie dans la métallurgie de la désargentation des plombs argentifères.

Cependant, comme le fait remarquer Roswag au début de son ouvrage, ce procédé de la coupellation directe, jadis exclusif, tend aujourd'hui à être remplacé complètement par deux opérations successives qui ont l'avantage d'être moins coûteuses que la coupellation directe. Avant de soumettre l'alliage à la coupellation, on l'enrichit, c'est-à-dire qu'on l'amène à un titre en argent bien supérieur à 6 ou 7 pour 100, soit au moyen du zingage, soit au moyen du pattinsonnage. Ce n'est que lorsqu'on a obtenu un alliage beaucoup plus riche en argent qu'on le coupelle.

Cette coupellation dernière étant conduite tout à fait de la même manière que la coupellation directe, nous réserverons les détails très succincts que nous donnerions ici sur la coupellation directe pour le troisième paragraphe, où nous traiterons de la coupellation industrielle en général.

Il peut paraître, au premier abord, paradoxal que le zingage suivi d'une coupellation, ou bien le pattinsonnage suivi aussi d'une coupellation, puissent être moins coûteux que la coupellation seule. Tel est, cependant, le cas de certaines industries chimiques, où la multiplication des traitements diminue souvent les frais. Voici d'ailleurs un exemple frappant pour le cas qui nous occupe :

D'après les renseignements recueillis par Roswag, la coupellation directe de 1 tonne de plomb argentifère revient à 135 francs. Cette somme correspond à 675 grammes d'argent (à 0 fr. 20 le gramme), de sorte que l'on devrait rejeler les plombs argentifères dont le titre n'est pas supérieur à 675 grammes d'argent par tonne. Il en résulte qu'à l'époque où ce traitement était seul en usage 675 grammes d'argent disparaissaient dans chaque tonne de plombs marchands écoulés sur le marché ; leur valeur se trouvait perdue.

Aujourd'hui, le pattinsonnage permet de réduire beaucoup le poids de l'alliage à traiter par la coupelle. Il en résulte une économie de 72 fr. 62 par tonne ; les frais, en combinant les deux méthodes, ne sont donc plus que de 135 — 72,62 = 62 fr. 38 par tonne, ce qui correspond seulement à 311gr,9. Il y a donc une économie considérable.

Ces chiffres, il est vrai, sont exceptionnels ; le coût de la coupellation directe atteint seulement 50 francs par tonne en Angleterre : le prix de 135 francs s'explique pour certaines mines d'Espagne par la cherté du bois. Cependant, l'économie n'est pas moins frappante, car la dépense des deux traitements (pattinsonnage et coupellation), en Angleterre, est de 33 fr. 60, au lieu de 50 pour la coupellation directe ; l'économie est encore de 33 pour 100.

D'après Grüner, qui s'appuie sur des chiffres empruntés à différents pays, « le pattinsonnage diminue de moitié les frais de désargentation ; au lieu de 70 à 80 francs par tonne de plomb que coûte la coupellation directe, avec la réduction des litharges, les frais sont ramenés, par le pattinsonnage, de 35 à 40 francs ».

Si, au lieu d'employer le pattinsonnage, on a recours à la méthode du zin-

gage, qui permet aussi d'enrichir les plombs d'œuvre et de livrer à la coupellation des plombs beaucoup plus riches en argent, on arrive à des résultats analogues.

Aussi, ces procédés d'enrichissement ont-ils pris un essor rapide, et, aujourd'hui, la question n'est plus de savoir si l'on doit coupeller directement ou enrichir tout d'abord le plomb avant de le coupeller. Le procès est jugé par l'expérience, et la lutte se circonscrit entre les pattinsonneurs et les zingueurs.

Nous examinerons plus loin les avantages relatifs de ces deux méthodes différentes d'enrichissement, lorsque nous en aurons étudié les détails. Constatons seulement pour le moment que la coupellation directe a été abandonnée.

Ce résultat pourtant ne s'est produit qu'avec une lenteur assez grande, les industriels disposés à adopter les procédés nouveaux ayant à lutter comme toujours, avec les habitudes et la routine, et reculant souvent longtemps devant les frais d'installation des méthodes d'enrichissement. « C'est, dit Roswag, la lutte toujours existante, souvent acharnée des intérêts. » Il ne faut oublier, du reste, qu'un procédé n'est introduit effectivement dans le monde industriel que s'il devient tout à fait routinier pour le personnel ouvrier qui doit l'exécuter. Il faut donc constamment lutter, pour introduire des perfectionnements, avec ces habitudes anciennes, et la concurrence seule est un facteur assez puissant pour contre-balancer la routine.

Réservant donc les procédés de la coupellation pour le moment où nous aurons obtenu des plombs argentifères assez riches, nous nous occuperons successivement des deux méthodes d'enrichissement actuellement employées, le pattinsonnage et le zingage.

A. — *Pattinsonnage.*

Ce procédé d'enrichissement, qui est très employé et connu aussi sous le nom de cristallisation, est fondé sur la propriété suivante :

Lorsqu'on chauffe jusqu'à fusion complète un alliage de plomb et d'argent, pauvre en argent, et qu'on le laisse refroidir lentement, on obtient des cristaux de plomb qui se déposent peu à peu au fond de la chaudière, sur les parois et à la surface. Si, avec une écumoire, on enlève de temps en temps ces dépôts cristallins, on peut ainsi séparer une grande partie de l'alliage, tandis que le reste est abandonné dans la chaudière. En faisant l'analyse de ces dépôts successifs de cristaux, on trouve que les premiers sont presque complètement exempts d'argent, la dose du métal précieux augmentant un peu dans les dernier tandis que le résidu de la chaudière est beaucoup plus riche en argent que les cristaux et que l'alliage primitif.

Cette propriété n'est pas spéciale à l'argent, car en même temps se concentrent dans les résidus les autres impuretés du plomb, telles que l'or, le zinc, le fer, l'antimoine, l'arsenic, le soufre, et les cristaux n'en contiennent que des traces.

Cette propriété n'est même pas spéciale aux alliages de plomb ni aux alliages métalliques. Le même phénomène se produit lorsqu'on abandonne au refroidissement lent une dissolution quelconque d'un corps solide, telle qu'une dis-

solution aqueuse d'un sel métallique soluble et impur. Les premiers cristaux qui se séparent sont formés de sel pur, les autres dépôts qui suivent contiennent déjà des traces d'impuretés, dont la presque totalité est retenue dans les eaux mères.

Le résidu de plomb de la chaudière est comparable aux eaux mères d'une dissolution saline, et pour cette raison on l'appelle quelquefois *plomb mère;* mais, tandis que dans un cas on se sert de cette propriété pour obtenir un sel métallique plus pur, ici, au contraire, nous cherchons à rendre notre plomb plus impur, puisque l'impureté principale est l'argent que nous cherchons à y accumuler.

Le principe du pattinsonnage étant ainsi établi, voyons comment son application se complique dans la pratique.

Dans l'industrie, on opère sur des chaudières contenant de 10 à 30 tonnes de plomb; lorsqu'il est fondu, on doit activer le refroidissement de ces masses énormes de métal qui serait beaucoup trop long si l'on comptait seulement sur l'air extérieur. On arrive à ce résultat soit en projetant de l'eau à la surface du bain, soit en y faisant arriver de la vapeur humide; il se forme une croûte solide que l'on brise et dont on agite les fragments dans la masse; lorsqu'on juge que le premier dépôt est suffisant, on l'enlève avec des écumoires. On arrive à réaliser ces conditions industriellement au moyen de dispositifs très variés.

De plus, il n'est pas absolument exact de dire que les premiers cristaux sont tout à fait exempts d'argent, et, si cela était, il n'en serait plus de même des dépôts suivants, dans lesquels la dose de métal précieux augmente régulièrement. Aussi, lorsque, à la fin d'une première opération, on a séparé une grande partie du plomb à l'état de cristaux, le résidu, plus argentifère que l'alliage primitif, restant dans la chaudière, il faut encore traiter séparément et le plomb obtenu et le résidu; le premier est traité pour lui enlever le peu d'argent qu'il peut encore retenir, le résidu pour l'amener à un titre supérieur.

C'est dire qu'une seule fusion suivie d'une seule cristallisation ne suffit pas, de même que dans les laboratoires on ne se contente pas, pour purifier un sel soluble dans l'eau, de le faire recristalliser une seule fois. De là l'aspect des usines de cristallisation et la marche générale de ce traitement, où l'on amène les alliages à la fusion dans une série de chaudières. Celle du milieu, par exemple, donne une première cristallisation; les cristaux sont refondus dans la chaudière de gauche, et le résidu dans la chaudière de droite; ces deux nouvelles fusions, suivies de cristallisations, donnent elles-mêmes deux résidus, qui sont refondus dans les chaudières placées à droite, et deux lots de cristaux refondus dans celles de gauche. A la fin de ces opérations méthodiques, on obtient à l'extrémité droite de la *batterie* du plomb très riche en argent, et à la chaudière de gauche du plomb à peu près pur.

Cette nécessité de fondre ainsi dans des chaudières placées en batterie (1)

(1) Dans les usines de moindre importance on se contente de deux chaudières, dites conjuguées : l'une reçoit l'alliage primitif; on y puise les cristaux qui sont fondus dans la deuxième. Cette seconde opération fournit des cristaux et un résidu qu'on ajoute au premier; les deux résidus sont purifiés par une seconde fusion; cette manière de procéder ne permet pas un travail continu.

des plombs argentifères de richesse régulièrement croissante et décroissante a donné naissance à un grand nombre de dispositions de détail.

Nous n'indiquerons que les principales.

Tout d'abord, demandons-nous quel poids de plomb nous devons enlever à l'état de cristaux dans les différentes cristallisations successives. Un point sur lequel tout le monde est d'accord, c'est que dans toutes ces cristallisations faites sur un même alliage, ce qu'on appelle le rapport du partage, c'est-à-dire le rapport entre le poids total de l'alliage et le poids du résidu, doit être constant. Ainsi, si ce rapport est 2, c'est-à-dire si on enlève 50 kilogrammes de plomb cristallisé à 100 kilogrammes d'alliage fondu en laissant 50 kilogrammes de résidu, dans les deux opérations suivantes, faites sur le plomb et sur le résidu, on doit encore enlever la moitié à l'état de cristaux et laisser l'autre moitié à l'état de plomb mère, et ainsi de suite.

Ce rapport varie d'ailleurs avec les usines. Il est très fréquemment 3, ou 4, ou 7, ou 8, ou encore 9. Grüner (1) indique aussi le rapport $\frac{10}{3}$ ou 3,33, lequel, dans la pratique, se confond sensiblement avec le rapport plus simple 3.

Nous empruntons à l'article *Désargentation des plombs argentifères*, de Roswag, le tableau suivant, qui fixe nettement les idées sur ces différents rapports du partage :

Rapport de partage m	Résidu $\frac{1}{m}$	Cristal $\frac{m-1}{m}$	Rapport p. 100. Résidu.	Rapport p. 100. Cristal.
—	—	—	—	—
2	1/2	1/2	50	50
3	1/3	2/3	33,33	66,66
4	1/4	3/4	25,0	75,0
7	1/7	6/7	14,28	85,72
8	1/8	7/8	12,50	87,50
9	1/9	8/9	11,11	88,89
$\frac{10}{3}=3,33$	$\frac{1}{3,33}$	$\frac{2,33}{3,33}$	30	70

Les rapports supérieurs à 9 ne peuvent être employés, parce qu'il devient impossible d'épuiser les cristaux d'une chaudière en ne laissant que 10 pour 100 ou moins de résidu ; même les rapports 7, 8 et 9 ne sont employés que pour e cas de plombs argentifères très pauvres. Les rapports 3, 4 et 3,33 sont surtout usités.

Les ouvriers n'apprécient pas ces quantités au poids, mais au moyen d'une lame de fer dont la courbure suit celle de la chaudière, et sur laquelle se trouvent marqués les niveaux que doivent atteindre les alliages fondus lorsqu'on a enlevé la quantité de cristaux indiquée par le rapport m adopté dans l'usine.

Pour fixer les idées sur la marche générale d'une usine de pattinsonnage, supposons que le rapport de partage m ait été choisi égal à 3. Le rapport du poids du résidu au poids total est $\frac{1}{3}$, et le rapport du poids des cristaux au poids total est $\frac{2}{3}$. La batterie se compose de sept chaudières, numérotées de I à VII, représentées sur les figures 39 et 40.

(1) *Mémoire sur l'état actuel de la métallurgie du plomb* (*Annales des mines*, 1868).

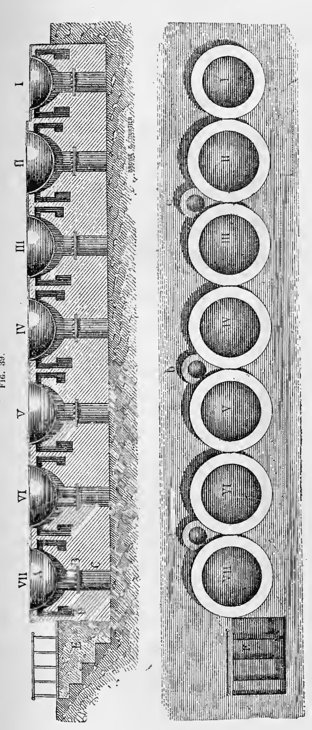


Fig. 39.

Fig. 40.

Les chaudières sont en fonte ; l'alliage y est maintenu au rouge sombre. La figure 39 représente le détail du fourneau VII : A est la chaudière, B la grille du foyer, D le carneau, C le massif en briques, E l'escalier de service des chauffeurs.

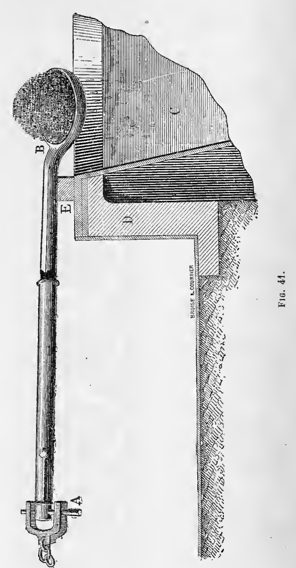


Fig. 41.

a, *b*, *c* sont de petits chaudrons dans lesquels on nettoie les écumoires ou cuillers en fer dans du plomb maintenu fondu à près de 500 degrés.

Ces écumoires pèsent vides 60 kilogrammes et pleines 200 kilogrammes.

Un manche en bois permet de les manier à distance ; il a à peu près 2 mètres de longueur. Le diamètre de la cuiller est de 40 centimètres et celui des trous

1 centimètre. C est la chaudière, et E le taquet en fonte sur lequel on secoue la cuiller chargée pour faire l'égouttage.

Ces instruments, d'un poids considérable, sont ordinairement manœuvrés au moyen d'un treuil placé en arrière et de l'agrafe en fer A, qui permettent de retirer facilement la charge des cristaux et de les placer dans une chaudière voisine.

On commence par fondre l'alliage primitif dans une des chaudières, qu'on a soin de badigeonner d'un lait de chaux ou d'une bouillie d'argile fine et claire, avant le chargement du métal, pour la protéger. On écume avec soin les sous-oxydes noirs, qui se forment toujours à la surface.

Lorsque le bain est fondu, on laisse refroidir, en activant un peu le refroidissement au moyen d'aspersions d'eau. Puis un des ouvriers, armé de l'écumoire, puise au fond de la chaudière les petits cristaux de plomb qui s'y forment par refroidissement et se séparent sous forme de grumeaux du plomb mère, avec une richesse en argent beaucoup moindre que l'alliage primitif.

Si le rapport du partage est 3, on arrête la séparation des cristaux de plomb lorsque le résidu n'est plus que le tiers de l'alliage. L'expérience montre que 10 tonnes de plomb à 500 grammes d'argent à la tonne fournissent dans ces conditions :

6t,66 de cristaux à 250 grammes d'argent à la tonne,
et 3t,33 de résidu à 1000 grammes d'argent à la tonne.

Ce résidu est alors ajouté à deux résidus des opérations précédentes, de manière à constituer de nouveau :

10 tonnes à 1000 grammes,

lesquelles, dans une seconde cristallisation, fournissent :

6t,66 de cristaux à 500 grammes,
et 3t,33 de résidu à 2000 grammes,

et ainsi de suite pour les résidus, qui s'enrichissent successivement.

Quant aux premiers cristaux recueillis (6t,66 à 250 grammes), on les mélange à la moitié de leur poids de cristaux au même titre, ce qui fait en tout :

10 tonnes à 250 grammes,

lesquelles, dans une seconde cristallisation, fournissent :

6t,66 de cristaux à 125 grammes,
3t,33 de résidu à 500 grammes.

Ces deux secondes opérations sont faites dans deux chaudières placées l'une à droite, l'autre à gauche de celle qui a servi en premier lieu, laquelle reste libre ; on y met ensuite :

les 6t,66 de cristaux à 500 grammes,
et les 3t,33 de résidu à 500 grammes,

obtenus dans les deux secondes opérations, ce qui fait en tout 10 tonnes à 500 grammes, qu'on traite comme au début.

Ainsi, avec ce rapport du partage $m = 3$, les titres sont doubles les uns des autres en remontant la batterie, et sous-doubles les uns des autres en descendant, et chaque chaudière est destinée à fondre des alliages qui ont toujours le même titre.

Soit, par exemple, notre batterie de sept chaudières.

Supposons que dans une première opération, la chaudière IV contienne 10 tonnes à 500 grammes.

Pendant la seconde opération, cette chaudière étant vide, les chaudières V et III (du rang impair) contiendront des alliages à 1000 grammes pour la première, à 250 grammes pour l'autre.

Pendant la troisième opération, ces deux chaudières du rang impair seront vides, tandis que celles du rang pair contiendront :

VI.	Alliage à................	2000	grammes.
IV.	—	500	—
II.	—	125	—

Enfin, pendant une quatrième opération, ces trois chaudières seront vides, tandis que l'on remplira les quatre autres (du rang impair) de la manière suivante :

VII.	Alliage à................	4000	grammes.
V.	—	1000	—
III.	—	250	—
I.	—	62	—

Telle est la marche au début ; mais il est évident qu'une fois la mise en train faite, il peut y avoir avantage à faire marcher simultanément tous les feux et à les mettre bas en même temps. Dans une exploitation en activité, on pourrait toujours faire alterner les traitements, de manière que les chaudières du rang pair ne chôment pas, tandis que les autres sont chauffées, mais la marche des unes est indépendante de celle des autres.

Cependant dans beaucoup d'usines, on préfère laisser vides les chaudières du rang pair lorsque les autres fonctionnent, et réciproquement, parce qu'immédiatement après la séparation des cristaux, on a sous la main des chaudières vides pour les recevoir. Le choix de la méthode à suivre dépend de l'organisation de l'exploitation industrielle.

Il faut environ quatre heures pour chacune des opérations décrites. Avec huit ou dix chaudières, on arrive à concentrer l'argent d'un plomb quelconque dans une masse de plomb environ dix fois moindre ; on peut même atteindre le chiffre de 10 à 20 kilogrammes à la tonne. Il en résulte qu'on a un plomb assez riche pour pouvoir être soumis avec profit à la coupellation, et qu'une autre portion, la plus considérable (les $\frac{9}{10}$) du métal, est isolée à l'état de plomb marchand extrêmement pauvre (7 grammes d'argent à la tonne), dans lequel on peut complètement négliger la valeur de la petite quantité d'argent qui s'y trouve encore.

B. — *Zingage.*

C'est en 1842 que Karsten (1) découvrit une propriété curieuse que possède le zinc, et qui donna naissance à cette branche importante du traitement métallurgique de l'argent.

Lorsque l'on fond à une température supérieure à celle de la fusion du zinc (412 degrés), un alliage de plomb et de zinc, en présence d'une petite quantité d'argent, tout le zinc (ou à peu près) vient se réunir à la surface du bain métallique fondu pour y former une sorte d'écume qu'il est très facile de séparer de l'excès de plomb. Cette écume est formée d'un alliage triple de plomb, de zinc et d'argent. Ce dernier métal est totalement enlevé au plomb, qui reste à la partie inférieure.

Dès lors, si l'on recueille ces écumes et qu'on les chauffe à une température supérieure à celle de l'ébullition du zinc, ce métal distille, tandis que l'alliage de plomb et d'argent laissé comme résidu est beaucoup plus riche que le plomb argentifère primitif.

Quant au bain de plomb appauvri, on le purifie des traces de zinc qu'il retient et on l'utilise comme plomb marchand lorsqu'il ne contient que de trop faibles traces d'argent pour être soumis économiquement à un nouveau traitement. Remarquons immédiatement que le zingage, pas plus que la cristallisation ou pattinsonnage, ne permet d'extraire l'argent des plombs argentifères; ce sont seulement des méthodes d'enrichissement; ces plombs, amenés à un titre en argent dix fois aussi fort, pourront être plus facilement soumis à la coupellation; cette opération dernière sera beaucoup moins longue, la réduction des oxydes de plomb pour former du plomb marchand (traitement qui accompagne nécessairement toute coupellation industrielle), portera sur une dose d'oxyde beaucoup moindre, les $\frac{9}{10}$ du plomb étant immédiatement régénérés à l'état métallique. A ce point de vue, les avantages de ces deux méthodes d'enrichissement sont incontestables.

Mais, au premier abord, ils paraissent tout à fait pareils. Cependant, lorsque le zingage fit son apparition dans l'industrie, il sembla que le procédé de cristallisation devait immédiatement lui céder le pas. La lenteur, la complication des fusions et cristallisations du pattinsonnage sont, en effet, manifestes, tandis que le zingage s'effectue en une seule opération. Mais peu à peu le pattinsonnage se perfectionna; dans beaucoup d'usines, on substitua au traitement à bras le traitement par la vapeur, ou le traitement mécanique; et aujourd'hui, dans cette branche d'industrie métallurgique comme dans beaucoup d'autres, en présence des perfectionnements successifs apportés chaque jour aux méthodes primitives, il serait bien difficile de dire quelle est celle qui est préférable.

D'ailleurs, cette partie de la question a été longuement discutée dans l'article de M. Roswag (*Désargentation des plombs argentifères*). Pour nous, nous devons nous contenter de donner une idée générale de la méthode du zingage, comme nous l'avons fait précédemment pour le pattinsonnage.

(1) *Karsten's Arch.*, t. XXV, p. 174 à 192.

Le traitement par le zingage étant basé sur la propriété que possède le zinc d'enlever au plomb argentifère le métal précieux et de former un alliage ternaire plus léger que le plomb et riche en argent qui vient flotter à la surface, il est nécessaire, pour le mettre en pratique, d'incorporer au plomb argentifère une certaine quantité de zinc. Cette incorporation peut se faire de diverses manières, toujours à une température assez élevée pour que le plomb soit complètement fondu. Elle constitue la première série des opérations désignées sous le nom de zingage.

Mais ce n'est pas tout; l'alliage ternaire une fois formé et séparé du plomb, il importe d'en éliminer le zinc pour n'avoir plus à traiter qu'un alliage riche de plomb et d'argent, ce qu'on fait au moyen de la coupellation.

Enfin, d'autres opérations secondaires font aussi partie du zingage. Ainsi il est nécessaire de raffiner les plombs obtenus après séparation de l'alliage ternaire; ces plombs contiennent, il est vrai, une dose d'argent tout à fait négligeable, mais ils renferment plusieurs centièmes de zinc qu'il faut enlever pour que le plomb devienne marchand. Enfin, il est utile aussi, dans la plupart des cas, de traiter, dans le but d'en retirer le plomb, les différents résidus de fabrication qui prennent naissance pendant les diverses phases du traitement.

Aussi, pour pouvoir résumer en quelques pages ce traitement du zingage, dont les variantes sont très nombreuses, diviserons-nous ce sujet en trois paragraphes :

§ 1. Incorporation du zinc;

§ 2. Travail de l'alliage ternaire;

§ 3. Opérations secondaires.

§ 1. — INCORPORATION DU ZINC.

Cette opération peut se faire de plusieurs manières :

1° En faisant fondre le plomb et plongeant le zinc au fond de la chaudière; le zinc est alors maintenu à la partie inférieure en le pressant au moyen d'un outil particulier, ou en le plaçant dans une boîte plongeante percée de trous, ces deux procédés empêchant le zinc plus léger de remonter au-dessus du plomb avant d'être fondu; il ne revient à la surface qu'à mesure qu'il fond et en fines gouttelettes. La température du bain de plomb doit être notablement supérieure à celle de la fusion du plomb (335 degrés) et atteindre celle de la fusion du zinc. C'est la méthode dite par *immersion*.

2° On peut aussi fondre le zinc dans la chaudière et y faire ensuite couler le plomb fondu à part et divisé en filets minces, à l'aide d'un tamis placé au-dessus du bain. C'est la méthode par *imbibition*. On y a généralement renoncé, parce que le zinc et surtout le plomb divisés fournissent de grandes quantités d'écumes et d'oxydes. D'après Roswag, la désargentation se ferait cependant plus facilement et plus nettement sans cet inconvénient; c'est la méthode employée par Karsten, l'inventeur du zingage.

3° Enfin, on peut encore déposer les saumons de zinc solide sur le plomb fondu et brasser ensuite avec des écumoires. C'est la méthode par *flottaison* ou flottage. Elle est bonne, mais elle est longue. On y a rarement recours.

L'usage de la boîte, par immersion, paraît donc préférable dans la pratique. Cette boîte peut se réduire à une simple feuille de tôle forte percée de trous, pliée à la façon d'une reliure de livre, de manière à pouvoir loger à son intérieur 4 à 6 plaques ordinaires de zinc à la fois.

Dans la figure, *z*, *z*, *z* représentent les plaques de zinc ayant 0m,03 environ d'épaisseur, 0m,16 à 0m,20 de largeur et 0m,30 de longueur.

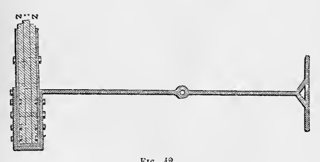


Fig. 42.

Une forte tige permet de manier la boîte : cette tige percée d'un trou central se fixe par une goupille à une traverse en fer ou barre transversale qui lui sert de support ; cette dernière se place horizontalement à la hauteur de la chaudière, sur laquelle elle est vissée latéralement.

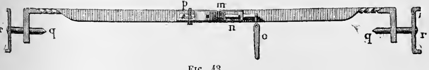


Fig. 43.

p est la charnière ; *m*, un demi-anneau que pénètre le piton percé *n*, dans le trou duquel se loge la goupille *o* ; *q* est la vis de pression, dont *r* est la tête, terminée en manivelle.

La boîte touche au fond du bain, par le centre, de sorte qu'elle se trouve assujettie dans l'axe et au plus près du foyer ; l'ouvrier n'a point à s'en occuper tout le temps que dure le traitement.

L'agitateur qui sert quelquefois à remuer le bain de la chaudière peut être supprimé, l'agitation donnant des écumes trop abondantes et n'étant avantageuse ni au point de vue de la rapidité, ni à celui de l'économie du réactif.

La figure 44 représente un des appareils usités, il contient un agitateur central mû par la manivelle F, et porteur du panier *c* ; la substitution de la feuille de tôle, précédemment décrite, au panier et à l'agitateur ne modifie pas les dispositions essentielles de l'appareil ; G est le foyer ; H le cendrier ; K le massif de la chaudière ; A la chaudière ; L l'escalier du chauffeur ; E un tuyau abducteur de la vapeur d'eau, destiné à raffiner le plomb désargenté, qui retient encore du zinc. Nous reviendrons, dans le troisième paragraphe, sur l'usage de ce tuyau E.

La disposition de l'appareil est encore plus facile à comprendre dans la figure 45, qui représente une double chaudière. La première A, située un

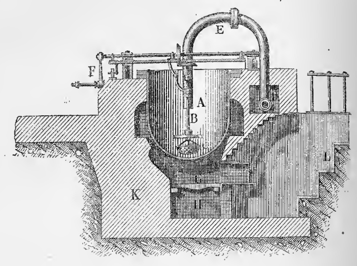


Fig. 44.

peu au-dessus, contient le bain de plomb argentifère avec la boîte à zinc *c*, et l'agitateur *d* mû par la manivelle *e*. Lorsque avec les écumoires on a séparé, à la

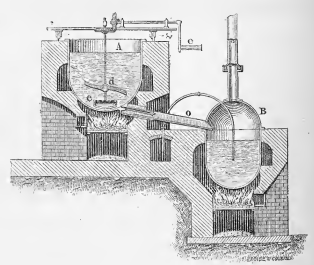


Fig. 45.

partie supérieure, l'alliage ternaire qui s'y rassemble à l'état solide, on fait couler le plomb encore liquide par le tube *o* dans la seconde chaudière B, où il est maintenu en fusion par le foyer placé au-dessous et traité par la vapeur d'eau

pour le raffinage. Cette dernière disposition est d'ailleurs celle de l'appareil primitif employé pour le zingage et désigné sous le nom d'appareil Cordurié. Peu à peu on en a simplifié la construction, d'abord en supprimant la seconde chaudière et faisant le double travail (zingage et raffinage) dans la chaudière A; puis en supprimant l'agitateur et remplaçant la boîte à zinc par l'appareil décrit au début.

Quelles que soient d'ailleurs ces dispositions de détail, le résultat est toujours le même : le zinc fondant peu à peu à la partie inférieure du bain de plomb remonte à la surface en fines gouttelettes qui, sur leur passage, attirent tout l'argent primitivement uni au plomb. Il se rassemble à la surface une croûte solide constituée par un alliage ternaire de plomb, argent et zinc, très riche en argent, alliage bien moins fusible que le plomb et désigné souvent sous le nom de *crasses*. Ce dernier métal qui ne contient plus alors que des traces d'argent reste liquide au fond de la chaudière.

Considérons une chaudière dans laquelle on vient de faire une opération de

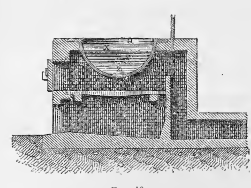


Fig. 46.

zingage. Après un repos suffisant, voici quelle est la loi de distribution du zinc dans la masse :

La croûte a de zinc argentifère solide contient 2 pour 100 de plomb et 98 pour 100 de zinc argentifère, dont le titre en argent varie avec la richesse du plomb primitif.

La zone plombeuse x, à 42 centimètres en contre-bas de la croûte, tient 8,6 pour 100 de zinc; la zone plombeuse y, à 45 centimètres en contre-bas de la croûte, tient 2,5 pour 100 de zinc; le reste, soit la zone z, tient 0,75 pour 100 seulement de zinc. Ces petites quantités de zinc retenues par les zones inférieures, quantités qui ne sont pas négligeables, expliquent suffisamment l'utilité du raffinage ultérieur de ces plombs, qui doivent être purifiés du zinc qu'ils contiennent pour devenir marchands.

En outre, les proportions de 2 pour 100 de plomb et 98 pour 100 de zinc argentifère des croûtes supérieures ou crasses montrent que l'alliage ternaire est très riche en zinc; l'opération qui consistera à traiter cet alliage pour éliminer le zinc est donc de la plus haute importance; c'est principalement dans les différentes méthodes employées pour réaliser cette élimination que résident

les différences des procédés de zingage, car on vient de voir que l'incorporation du zinc se fait partout à peu près de la même manière.

Mais, avant d'étudier dans le paragraphe 2 ce traitement de l'alliage ternaire, demandons-nous quelles sont les doses de zinc qu'il convient d'employer pour mener à bien une opération de zingage, et aussi de quelle manière ces doses de zinc doivent être ajoutées au plomb.

Et d'abord, quelle est la dose de zinc nécessaire pour désargenter un plomb d'une teneur d'argent donnée? Cette question est très controversée.

La plupart des ouvrages qui traitent cette question se bornent à indiquer que le poids de zinc nécessaire est d'environ 10 fois celui de l'argent.

Cependant, d'après Roswag (*loc. cit.*), la solution de la question posée n'est pas aussi simple. La dose de zinc nécessaire varie avec la quantité d'argent contenu, mais n'augmente pas proportionnellement au titre du plomb argentifère.

Tout d'abord, l'expérience démontre que le zinc n'enlève pas l'argent au plomb argentifère pur, il ne se combine au métal précieux pour former l'alliage ternaire que lorsque le plomb argentifère est déjà allié à une petite quantité de zinc. Il y a donc lieu, au début de tout traitement, de sacrifier un certain poids de zinc, avant toutes choses, pour que le plomb zinco-argentifère puisse céder son argent à de nouvelles doses de zinc ajoutées.

Ce poids minimum du zinc qu'on doit ainsi incorporer préalablement aux plombs est précisément indiqué par l'analyse de la zone *z*, qui est au fond de la chaudière après l'opération du zingage. Nous avons vu que cette couche *z* contient environ 0,75 pour 100 de zinc; avec des plombs très impurs, contenant des traces dosables d'antimoine ou de cuivre, il faut aller jusqu'à 1,04 pour 100.

Roswag indique comme formule générale donnant assez exactement dans la pratique la dose de zinc à dépenser :

$$Z = 10^{kg},39 + 0,35\ T,$$

formule dans laquelle Z désigne le nombre de kilogrammes de zinc à employer par tonne de plomb argentifère non zingueux; $10^{kg},39$ est une constante pour chaque tonne de plomb, constante qui représente précisément la dose minima de 1,04 pour 100 de zinc; T est la teneur en kilogrammes d'argent par tonne de plomb argentifère.

Il est évident que si le plomb argentifère employé contient déjà une petite quantité de zinc, ce poids de zinc devra être déduit de $10^{kg},39$.

En appliquant cette formule à des plombs de richesses différentes, on trouverait :

Pour T =	$2^{kg},500$	à la tonne.........	$Z = 11^{kg},26$
— =	5	—	$Z = 12^{kg},14$
— =	10	—	$Z = 13^{kg},89$
— =	15	—	$Z = 15^{kg},64$
— =	30	—	$Z = 20^{kg},89$
— =	40	—	$Z = 25^{kg},39$

On voit que les quantités de zinc nécessaire ne sont nullement proportion-

nelles à la richesse en argent, la valeur de la constante 10,39 surpassant celle de la variable jusqu'au titre de 30 kilogrammes d'argent par tonne de plomb. Avec des plombs beaucoup plus argentifères, la constante deviendrait, au contraire, très petite par rapport au terme variable, et les doses de zinc finiraient par devenir à peu près proportionnelles au titre du plomb en argent.

Dans tous les cas, on voit que le rapport de 10 de zinc pour 1 d'argent occasionnerait une perte inutile de zinc; il n'est exact que dans le cas où le titre est très faible, voisin de 1 kilogramme d'argent par tonne (1). Ces considérations sont d'une grande utilité dans la pratique de la métallurgie des plombs argentifères, le zinc employé étant une matière première d'un prix relativement élevé et qu'il est difficile de régénérer complètement.

On s'efforcera même d'amoindrir, autant que possible, la dépense inutile de zinc; on peut notamment diminuer la valeur de la constante $10^{kg},39$ en faisant rentrer aux chaudières à désargenter les plombs liquatés ou ressués provenant du traitement des alliages ternaires des opérations précédentes.

On peut encore se demander si l'incorporation du zinc au plomb argentifère doit être faite en une seule fois ou bien en plusieurs additions successives.

Depuis longtemps l'expérience a décidé; il est bon de charger le zinc en trois ou quatre étapes, par doses déterminées de réactif, suivies chacune d'un refroidissement de la chaudière, pendant deux, trois, même quatre heures, suivant leur capacité, jusqu'à ce que le travail d'ascension lente du zinc dans la masse du plomb zingueux soit fait, et que la disposition en couches superposées par ordre de densité croissante de haut en bas soit bien terminée. Ce dernier phénomène se produit plus rapidement lorsque la masse se refroidit en cessant complètement de chauffer. La croûte supérieure de zinc se fige sur une épaisseur de 2 à 3 centimètres; on réchauffe alors de nouveau le bain progressivement et l'on écume cette croûte, qui constitue une première portion des crasses riches.

Dans la plupart des usines, on ajoute tout d'abord la moitié seulement du zinc nécessaire; on laisse refroidir lentement; lorsque la croûte est formée, on réchauffe le bain en enlevant la croûte et on introduit encore un quart du zinc; on laisse de nouveau refroidir; on chauffe une troisième fois le bain en enlevant les secondes crasses et on ajoute le dernier quart du zinc. En opérant ainsi et recueillant à part les trois croûtes successives qui contiennent l'alliage ternaire, on enlève complètement l'argent au plomb. Les crasses argentifères contiennent environ 26 pour 100 de zinc, un peu d'argent (quelques centièmes) et le reste de plomb; le plomb fondu qui reste à la partie inférieure retient, avons-nous dit, environ 0,75 à 1 pour 100 de zinc, et est totalement désargenté.

Roswag (*loc. cit.*) donne les exemples suivants, pour indiquer la marche des opérations :

(1) On a en effet $Z = 10,39 + 0,35 \times 1 = 10^{kg},74$ pour $T = 1$ kilogramme.

	I.		II.	
	Teneur par tonne.	Quantité d'Ag enlevée pour 100.	Teneur par tonne.	Quantité d'Ag enlevée pour 100.
	kg.		kg.	
Teneur du plomb d'origine en argent	2,830	»	1,250	»
Après la première dose de zinc et le premier écumage	0,736 (1)	74	0,250	80
Après la deuxième dose et le deuxième écumage	0,500 (1)	83	0,042	96,6
Après la troisième dose et le troisième écumage	0,062 (1)	98	0,005	99,6

La limite de l'enlèvement de l'argent au plomb par le zinc paraît être de 2 grammes à la tonne ; arrivé à ce point d'appauvrissement, le plomb ne cède plus d'argent. Cette dose peut d'ailleurs être négligée.

Ce serait une erreur de croire que l'alliage ternaire ne contient que du zinc, du plomb, et de l'argent ; en effet, le zinc enlève encore au plomb le cuivre, l'or, et aussi un peu d'antimoine, de bismuth et d'arsenic. Ce fait complique singulièrement le traitement de ces crasses riches, traitement dont nous allons maintenant nous occuper.

§ 2. — TRAITEMENT DE L'ALLIAGE TERNAIRE.

L'alliage ternaire que l'on vient d'extraire des chaudières de zingage a l'aspect d'une matière spongieuse en petites masses agglomérées. Cet état physique et les conditions dans lesquelles il est séparé du bain de plomb fondu font que cet alliage peut retenir un excès de plomb. Sans doute, on ne doit pas chercher à éliminer beaucoup de ce métal, qui doit rester en excès pour une bonne coupellation, mais on trouve avantageux, dans la plupart des exploitations, de purifier cet alliage ternaire en lui enlevant le plomb mécaniquement retenu. Cette opération, qui fait partie du traitement de l'alliage ternaire, doit précéder l'élimination du zinc.

Une fois l'alliage purifié, on le soumet à des réactions qui ont pour but d'enlever le zinc, soit par la distillation, en utilisant la propriété du zinc d'entrer en ébullition à une température plus basse que les deux autres métaux, soit par dissolution du zinc dans un liquide qui n'attaque ni le plomb, ni l'argent, soit par tout autre procédé.

Nous étudierons successivement ces deux opérations :

A. Purification de l'alliage ;
B. Élimination du zinc.

(1) Roswag (*loc. cit.*, p. 248) donne, sans doute par erreur, les nombres 0kg,210, 0kg,050 et 0kg,0062 qui ne correspondent pas en centièmes aux rapports 74, 83 et 98 pour 100.

A. — *Purification de l'alliage ternaire.*

Elle s'opère au moyen de la liquidation ou ressuage ; le traitement consiste à chauffer l'alliage à une température inférieure à celle de la fusion du zinc (+ 412 degrés) et au moins égale à celle de la fusion du plomb (+335 degrés). Dans ces conditions, l'excès de plomb retenu par les croûtes ou crasses riches qui constituent l'alliage est éliminé à l'état liquide. L'expérience montre que, si la température n'est pas trop élevée, ce plomb n'entraîne aucune trace d'argent, mais seulement un peu de zinc ; on le recueille à part ; il servira, dans d'autres opérations, à alimenter de nouvelles chaudières de zingage ; la quantité de zinc qu'il enlève a même un avantage, puisqu'elle permet de diminuer la dose de ce métal à introduire dans le bain de plomb.

La liquation peut se faire soit dans un chaudron ou dans une chaudière, soit dans une cornue chauffée à basse température, soit à l'air sur des plaques de fer, soit enfin au bain-marie de plomb.

Lorsqu'on emploie la chaudière, c'est ordinairement une chaudière ordinaire de désargentation vide et disponible. On y chauffe peu à peu les crasses ; le plomb en excès fond et reste au fond de la chaudière, tandis que l'alliage purifié surnage. On place quelquefois à l'intérieur un filtre en tôle percée, circulaire, du diamètre de la chaudière, au tiers de la profondeur environ ; les crasses sont alors chargées sur cette espèce de filtre ; les gouttes de plomb perlent à travers la masse et gagnent le fond de la chaudière. Le danger de cette méthode est une élévation trop considérable de la température ; le feu doit être bien réglé et constamment surveillé. On doit, en effet, atteindre 335 degrés pour que le plomb puisse fondre et il est important de rester au-dessous de 412, point de fusion du zinc ; si l'on dépassait de quelques degrés cette température, l'alliage lui-même pourrait fondre et le plomb éliminé entraînerait alors un peu d'argent.

On peut employer aussi des plaques de tôle inclinées, qui portent des cannelures sur lesquelles on jette les crasses riches qu'on vient d'écumer. Un petit foyer spécial maintient ces plaques à la température convenable. Un ouvrier promène un ringard à la surface pour écraser les nodules (1) ; le plomb de liquation s'écoule dans une rigole placée en avant des plaques.

Il est plus commode, lorsqu'on se sert de cet appareil, de régler la température et d'éviter qu'elle ne s'élève au-dessus de 412 degrés. Comme avec le chaudron et même plus rapidement encore, les crasses s'oxydent un peu à la surface, mais ce n'est un inconvénient que pour certains procédés d'élimination du zinc ; cette oxydation n'est pas nuisible toutes les fois qu'on doit soumettre ensuite l'alliage ternaire purifié à une oxydation.

L'usage d'une cornue destinée à chauffer les crasses riches empêche presque complètement leur oxydation. Elles sont chargées, dans la cornue *a*, sur une épaisseur égale aux deux tiers environ de la hauteur de la cornue ; le plomb fondu coule par gouttes dans le chaudron *b*.

(1) Abondants surtout et très durs lorsque les crasses contiennent beaucoup de cuivre.

Enfin, le bain-marie de plomb évite complètement l'oxydation. Cette méthode est économique, parce qu'elle permet d'utiliser un des bains de plomb fondu qui se trouvent toujours disponibles dans une usine de désargentation ; on y introduit une chaudière spéciale, plus petite, en forte tôle, fermée, qui contient, au tiers de sa hauteur, un filtre en tôle. Les crasses sont chargées sur le filtre, et tout l'appareil est plongé dans le bain de plomb, dont

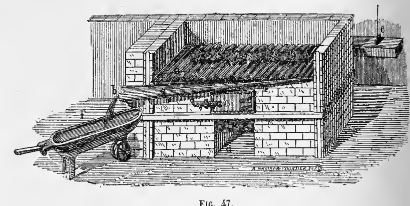


Fig. 47.

on règle aisément la température. Le plomb en excès s'écoule dans la partie de la petite chaudière placée au-dessous du filtre.

Les plombs liquatés entraînent toujours une dose de zinc qui atteint ordinairement 1 pour 100, c'est-à-dire la même que celle contenue dans les plombs

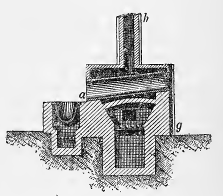


Fig. 48.

séparés des crasses dans les chaudières ; comme ils retournent à une nouvelle opération, cette dose de zinc diminue d'autant la quantité de zinc à introduire. En fait, ils entraînent toujours aussi des traces d'argent, mais ce métal n'est pas perdu, puisqu'on doit le retrouver dans le nouveau zingage.

Examinons maintenant comment l'alliage ternaire purifié est débarrassé du zinc qu'il contient.

B. — *Élimination du zinc.*

En admettant que les plombs argentifères bruts d'origine contiennent de 1^{kg},500 à 3^{kg},500 d'argent à la tonne, on obtient généralement 6 à 7 pour 100 en crasses riches, après zingage et liquation; ces crasses, qui sont formées par l'alliage ternaire purifié, contiennent au plus 4 à 4 1/2 pour 100 d'argent, de 48 à 63 pour 100 de plomb et de 26 à 40 pour 100 de zinc. Il est évident qu'en éliminant complètement le zinc de cet alliage on obtiendra un plomb argentifère riche contenant 8 à 10 pour 100 d'argent, et qu'on pourra soumettre à la coupellation.

Les divers procédés employés dans ce but sont très nombreux; beaucoup ne diffèrent que par des détails qui paraissent peu importants au point de vue théorique et qui constituent cependant, dans l'industrie métallurgique, des perfectionnements notables. Ces procédés sont décrits avec un soin minutieux et une haute compétence dans l'article souvent cité de la *Désargentation des plombs argentifères*. Nous n'avons ni l'intention d'en reproduire l'exposé détaillé, ni l'ambition de le refaire ou de le rectifier. Nous devons nous borner à indiquer par quelques exemples sur quels principes sont fondées ces méthodes incessamment modifiées.

Divisons d'abord, avec Roswag, ces procédés en deux classes :

A. Méthodes qui traitent les crasses à l'état métallique ;

B. Méthodes qui traitent les crasses, après oxydation, chloruration ou sulfatation.

a. *Méthodes qui traitent les crasses à l'état métallique.* — La méthode la plus simple, et qui paraît aujourd'hui abandonnée ou à peu près, consiste à traiter directement l'alliage ternaire par la coupellation, à condition de mettre cet alliage à la surface d'un bain de plomb placé dans un four à coupellation.

Dans ces conditions, le zinc s'oxyde, forme de l'oxyde de zinc qui est entraîné avec les litharges fondues, formées aux dépens du plomb, ou bien scorifié par l'addition de carbonate de soude ou de quartz. A la fin de l'opération, l'argent se concentre de plus en plus dans le résidu de plomb, qui finit par s'oxyder complètement en laissant le métal précieux sous la forme d'un bouton de coupelle.

Cette opération, si simple en apparence, a le grave inconvénient d'occasionner une assez forte perte en argent. On crut, au début, que cette perte était due à une volatilisation de ce métal à la température produite par la combustion vive du zinc. En réalité, l'argent n'est pas entraîné à l'état de vapeur, mais il en disparaît une certaine quantité dans les scories, et c'est là l'inconvénient principal de ce procédé qui n'est plus employé que dans quelques usines. D'ailleurs, il est évident que le zinc qui passe tout entier dans ces scories est complètement sacrifié ou du moins très difficile à régénérer.

La méthode de la distillation est plus souvent employée, surtout dans les usines américaines.

Dans le principe, la distillation s'effectuait dans des appareils analogues à ceux employés pour le traitement des minerais de zinc (distillation *per descensum*). On y substitua plus tard des cornues semblables aux cornues à gaz; en Amérique, on fait usage de cornues en graphite (25 pour 100) et argile (75 pour 100). L'alliage y est chargé avec du charbon, et le tout est chauffé dans de petits fours oscillants qui permettent par le jeu de la bascule de verser facilement le plomb argentifère fondu, qui reste, après l'élimination du zinc, dans des lingotières. — On se sert aussi de petits fours fixes, pareils à celui représenté figure 49, dans lesquels il faut puiser le plomb à la cuiller, ou bien de cornues fixes qui portent des trous de coulée.

A est le foyer; B l'enceinte de la cornue en graphite; *b* la rallonge avec

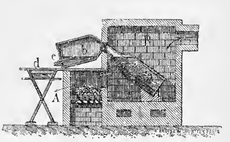


FIG. 49.

un ajutage *e*, qui permet au zinc de s'écouler dans le récipient *d*. Les gaz de la combustion s'échappent en *f*.

Dans tous les procédés par distillation, l'avantage est la régénération d'une partie du zinc (environ la moitié); l'inconvénient est la perte d'un peu d'argent qui est entraîné pendant la distillation du zinc; le zinc obtenu est toujours un peu argentifère; cependant, ce métal étant immédiatement employé pour d'autres opérations de zingage, cet inconvénient n'est pas très grave.

Une autre méthode consiste à volatiliser le zinc; les crasses riches sont chauffées dans un creuset au rouge; il reste un culot de plomb que l'on coupelle. Dans ces opérations, le zinc est complètement sacrifié. On a renoncé presque partout à traiter ainsi l'alliage ternaire, à cause de l'attaque des creusets par le plomb, de la dépense en combustible, et de la perte de zinc, qui est totale. Il y a aussi un peu d'argent entraîné.

On peut encore refondre les crasses de zinc argentifères dans un four à manche avec des matières plombeuses et des scories de puddlage. On se débarrasse ainsi du zinc à la fois par volatilisation et par scorification. Ce procédé a été beaucoup discuté; cependant il paraît avoir été remplacé par d'autres dans presque toutes les usines qui l'avaient tout d'abord adopté. Il semble entraîner forcément des pertes sensibles en plomb et en argent, et le zinc est totalement perdu.

Il convient enfin de citer la méthode de traitement de l'alliage ternaire par l'amalgamation. Voici la description qu'en donne Roswag (*loc. cit.*, p. 307):

« Les crasses riches, finement broyées, sont introduites dans un tonneau

d'amalgamation (qui tourne autour de son axe) avec cinq fois leur poids de mercure et addition de vieilles ferrailles et de quelques centièmes d'acide nitrique ou chlorhydrique qui facilitent l'amalgamation. Le tout est chauffé par la vapeur à 120 degrés. Lorsque la réaction est terminée, on coule tout le contenu du tonneau dans des caisses en fonte, garnies, au besoin, de filtres en peau de chamois; le résidu demi-solide est passé dans un nouet de peau de chamois pour isoler le mercure liquide des amalgames compacts de zinc, de plomb et d'argent mélangés.

« Les amalgames, en sortant du nouet, passent à une presse hydraulique construite de façon à pouvoir chauffer, à 130 ou 140 degrés, à la vapeur, la matière à comprimer.

« L'amalgame de plomb est très fluide à cette température et vient, sous la pression, couler au dehors avec la presque totalité de l'argent, tandis que l'amalgame de zinc reste à l'état de galette noirâtre et résiste à cette pression et à cette température. Le zinc est donc appauvri et l'appauvrissement serait complet, si les veinules d'amalgame de plomb, qui n'ont pu trouver d'écoulement et sont disséminées en lignes blanches dans la masse comprimée, ne se solidifiaient à l'intérieur de la galette. Un repassage spécial de ces galettes au tonneau d'amagalmation les ramène facilement à une très basse teneur en argent.

« L'amalgame de plomb et d'argent et l'amalgame du zinc sont ensuite chargés séparément dans des vases ou bassins de fonte ou de fer, et le tout est introduit dans une cornue en fonte, analogue à celle du gaz, pour la distillation.

La sublimation du mercure, poussée à 600 degrés, sépare ce métal à l'état liquide; on le recueille dans un récipient voisin, le plomb argentifère et le zinc restent comme résidus séparément. Le plomb, recueilli en pain, est coupellé comme à l'ordinaire, et le zinc régénéré, recueilli en plaques, est introduit de nouveau dans les chaudières pour la désargentation des plombs bruts (zingage); il représente 45 à 50 pour 100 de réactif, économisé sur le zinc total employé. »

b. *Méthodes qui traitent les crasses après oxydation, chloruration, sulfatisation.* — Ces méthodes reposent presque toutes sur le même principe : des trois métaux unis pour former l'alliage ternaire, le zinc est celui que les différents acides attaquent le plus facilement. Cet alliage, traité par les acides sulfurique, chlorhydrique ou acétique, fournit les sels de zinc correspondants, tandis que le plomb et l'argent restent inattaqués pour la coupellation.

Pour le traitement par l'acide sulfurique, il est nécessaire de broyer finement les crasses riches et de les attaquer par de l'acide sulfurique étendu dans des caisses doublées de plomb, chauffées par des serpentins à vapeur d'eau.

L'action est très vive et l'attaque complète.

Le produit est formé par une dissolution de sulfate de zinc qu'on recueille dans des bassins de décantation ; si la liqueur est un peu colorée en bleu par des traces de cuivre, on fait déposer ce métal par l'introduction d'un peu de zinc métallique, puis on soumet le liquide décoloré à l'évaporation.

D'après Roswag (*loc. cit.*), ce sulfate de zinc pourrait, après dessiccation, être

employé soit à la fabrication de l'acide sulfurique de Nordhausen, par calcination dans des cornues de terre, soit à la fabrication du blanc de zinc, par calcination avec un mélange de charbon de bois en poudre. Quel que soit l'usage auquel on destine ce sulfate de zinc, ce qui est un des côtés les plus délicats de la question industrielle, le résidu plombo-argentifère qui reste après l'attaque, en poussière très fine, doit être parfaitement lavé, puis moulé, sous une presse hydraulique, en briques ou saumons de petites dimensions qui sont traités par la coupellation.

Roswag donne, pour ces résidus, la composition suivante :

Plomb	83,570
Argent	1,915
Cuivre	1,670
Zinc	9,920
Eau	0,304
Acide sulfurique	1,110
Idem, combiné au plomb	1,473
	99,964

Mais cette dose de zinc (9,92 pour 100) est ici plus forte que dans beaucoup d'autres essais où elle s'est montrée bien inférieure. Lorsqu'elle ne dépasse pas quelques centièmes, la coupellation est très rapide.

Cependant la difficulté de trouver un écoulement pour le sulfate de zinc a conduit certains industriels à substituer l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique ; non pas qu'on troue plus facilement l'emploi du chlorure de zinc, mais parce que l'acide chlorhydrique est un réactif à meilleur marché.

Le zinc est attaqué très complètement par l'acide chlorhydrique ; mais, outre que l'écoulement du chlorure de zinc produit n'est pas facile, il existe, d'après Roswag, un autre inconvénient très sérieux. C'est l'attaque du plomb par l'acide chlorhydrique, surtout à chaud ; il se forme du chlorure de plomb en même temps que de l'oxychlorure ; ces composés non seulement attaquent rapidement les chaudières en fonte, mais encore rendent difficile la coupellation des produits.

En outre, un peu de zinc peut rester inattaqué, s'il est protégé par l'oxychlorure de plomb.

On peut améliorer un peu cette méthode en traitant le chlorure de zinc produit, soit par un lait de chaux, soit par l'ammoniaque ; il se forme dans le premier cas, de l'oxyde de zinc et du chlorure de calcium, dans le second, de l'oxyde de zinc (blanc de zinc) et du sel ammoniac.

C'est aussi une variante de cette méthode que l'on emploie dans certaines usines sous le nom de procédé Cordurié. Cependant le procédé Cordurié a un caractère tont particulier : c'est l'oxydation préalable du zinc de l'alliage ternaire au moyen d'un courant de vapeur d'eau surchauffée ; il se dégage de l'hydrogène, le zinc se transforme en oxyde, qu'on peut ensuite très facilement éliminer par l'acide chlorhydrique ; on peut même employer cet acide étendu et froid, ce qui permet d'enlever le zinc sans que des quantités notables de plomb se transforment en chlorures ou oxychlorures.

Nous reviendrons d'ailleurs sur le procédé Cordurié en parlant, dans le paragraphe 3, des opérations secondaires, car c'est à lui qu'on a le plus fréquemment recours pour opérer le raffinage des plombs zingueux après séparations des croûtes d'alliage ternaire.

La méthode d'élimination du zinc par l'acide acétique, qu'il nous reste à exposer, est une des plus importantes.

Cet acide organique a, en effet, sur les acides chlorhydrique et sulfurique cet avantage qu'il dissout non seulement l'oxyde de zinc, mais aussi l'oxyde de plomb, de sorte qu'un mélange d'argent, de litharge et de blanc de zinc donne, par l'acide acétique étendu, des acétates de plomb et de zinc, tandis que l'argent reste complètement inattaqué; il ne s'en dissout aucune trace. Les opérations consistent donc, une fois le zingage terminé et les crasses riches séparées, à les oxyder au moyen d'un courant d'air comprimé, à haute température, puis à traiter le mélange, après refroidissement, par l'acide acétique étendu. L'argent restant seul comme résidu à l'état métallique, la coupellation se trouve supprimée.

Cependant, le prix de revient de l'acide acétique étant beaucoup plus élevé que celui des acides chlorhydrique ou sulfurique, on a cherché à perfectionner cette méthode soit en régénérant en partie l'acide acétique, soit en transformant les acétates de plomb et de zinc en céruse ou en blanc de zinc, produits dont il est facile de trouver l'écoulement.

On commence par chauffer les crasses riches dans de grandes chaudières analogues à celles qui servent pour la cristallisation. On place, au-dessus de cette chaudière B, un chapeau conique A, et, après avoir amené l'alliage fondu à la température convenable, on fait passer un courant d'air comprimé qui arrive en *a* par un tuyau de fer forgé *c*. Le gros tube *k* est destiné à enlever et à recueillir les poussières oxydées les plus fines. On règle l'arrivée de l'air au moyen d'une valve *e*, de façon à remuer et à faire bouillonner le bain fondu, sans qu'il y ait de projection au dehors de la chaudière.

L'appareil qui fournit l'air comprimé est un compresseur, le plus souvent un compresseur à vapeur dont la partie essentielle est un réservoir en forte tôle qui sert de magasin d'air et de régulateur. La pression de l'air comprimé doit être d'environ 3 atmosphères.

Lorsque le bain métallique a été totalement transformé dans la chaudière en poussières oxydées, on les traite par l'acide acétique étendu. Cet acide doit marquer de 3 à 4 degrés Baumé. L'attaque se fait dans des cuves en bois ordinaire; un serpentin (ou un barboteur à vapeur) maintient une température de 60 à 80 degrés.

La figure 51, empruntée à l'ouvrage de Roswag, représente l'ensemble des deux cuves superposées, l'une d'attaque et l'autre de décantation.

A est la cuve supérieure d'attaque avec sa bonde de sortie E; C, valve du barboteur de vapeur; B, cuve inférieure de décantation, coupée, faisant voir le serpentin.

Les litharges et l'oxyde de zinc, mis en présence de l'acide acétique, s'attaquent facilement, et en provoquant, à l'aide d'une rame ou d'un agitateur mécanique, un mouvement constant de la masse à traiter, on obtient rapide-

ment des solutions saturées d'acétate de plomb et de zinc. On décante les

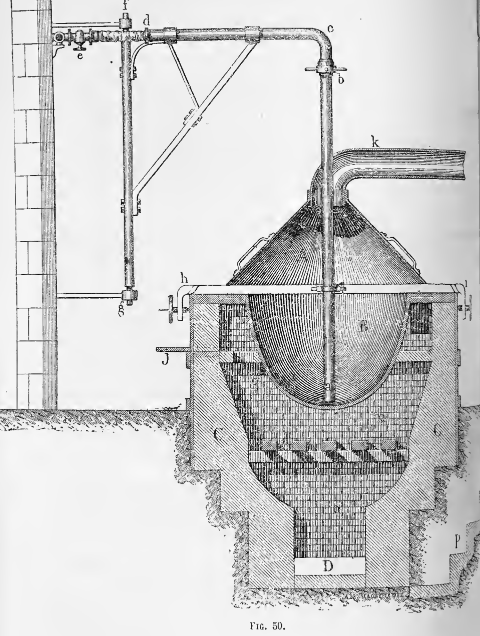


Fig. 50.

liquides saturés dans les cuves inférieures, et on renouvelle l'attaque jusqu'à complet épuisement.

Le résidu est formé par l'argent métallique inattaqué ; il est vrai qu'il est

toujours mélangé d'un peu de grenaille fine de plomb et de zinc qui a échappé à l'oxydation ; est-il nécessaire de le coupeller, mais alors cette opération faite sur un alliage très riche en argent est très rapide.

Les liquides obtenus décantés dans la cuve inférieure sont amenés par

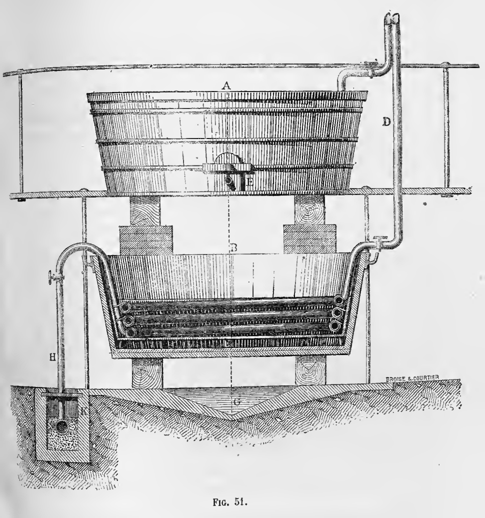


Fig. 51.

évaporation à 45 degrés Baumé. On peut alors utiliser ces produits de diverses manières :

1° Ou bien on fait cristalliser l'acétate de plomb qui retient bien un peu d'acétate de zinc, mais peut néanmoins être utilisé dans les indienneries, pour servir de base au mordant employé pour les étoffes de couleur ;

2° Ou bien on fait passer dans cette liqueur un courant d'acide carbonique comprimé, qui donne d'une part de l'acide acétique régénéré dissous, d'autre

part du carbonate de plomb ou céruse plus ou moins mélangé de carbonate de zinc;

3° On peut aussi précipiter le plomb dans la liqueur d'acétate par des lames de zinc; le plomb est isolé en petites lames cristallines qui fournissent par simple exposition à l'air de la céruse, tandis que l'acétate de zinc peut être traité par l'acide carbonique comprimé qui donne de l'hydrocarbonate de zinc blanc et de l'acide acétique régénéré.

D'autres moyens existent encore d'utiliser les produits formés dans l'attaque des crasses riches oxydées par l'acide acétique; l'énumération qui précède suffit pour donner une idée de ce genre d'opérations dont le but est de rendre l'extraction de l'argent plus rémunératrice, en utilisant les résidus du traitement principal.

On trouvera d'ailleurs dans l'ouvrage de M. Roswag, si souvent cité, de nombreux détails sur cette branche de l'industrie métallurgique de l'argent, comme aussi sur quelques autres méthodes qui ont été proposées pour éliminer le zinc des crasses riches, méthodes moins importantes que les précédentes.

Les procédés que nous venons d'examiner nous ont permis d'enlever le zinc à l'alliage ternaire; nous nous trouvons donc en présence d'un alliage de plomb et d'argent très riche en argent; nous sommes arrivés au même résultat que précédemment, après les opérations du pattinsonnage, ou encore après la simple incorporation de l'argent (très riche, presque exclusivement natif) avec le plomb. Dans les trois cas, le produit est le même; il conviendrait d'examiner maintenant comment on élimine le plomb de cet alliage double; c'est par le procédé de la coupellation qu'on termine cette extraction de l'argent.

Cependant, comme la coupellation s'applique indistinctement au produit des trois opérations que nous venons de rappeler (incorporation directe, pattinsonnage et zingage), nous devons réserver son étude pour un chapitre spécial, et, avant de quitter les procédés de zingage, décrire, dans un troisième et dernier paragraphe, quelques-unes des opérations secondaires qui accompagnent nécessairement les manipulations du zingage, et que nous avons dû réserver jusqu'à présent, pour plus de clarté.

§ 3. — OPÉRATIONS SECONDAIRES.

Nous désignerons ainsi les diverses opérations suivantes :

1° Le raffinage préalable du plomb argentifère brut et pauvre, avant le zingage;

2° Le raffinage des plombs zingueux obtenus après séparation de l'alliage ternaire, dans le but d'éliminer le zinc et de produire du plomb marchand;

3° Le travail accessoire des divers résidus d'usine, soit pour en retirer l'argent, soit pour un extraire le plomb.

Le raffinage préalable du plomb argentifère brut est nécessaire lorsqu'on emploie certaines méthodes de zingage, mais il en est d'autres pour lesquelles on peut supprimer ce raffinage préalable. Il a pour but d'enlever au plomb argentifère pauvre certains métaux tels que le fer, le cuivre, l'antimoine. On

sait, en effet, que le zinc ajouté à ce plomb argentifère enlève non seulement l'argent, mais encore les autres métaux qui passent tous dans les crasses riches ; or, parmi les nombreuses méthodes de traitement de ces crasses, il en est pour lesquelles il est indispensable d'enlever préalablement ces divers métaux.

Il est évident que ce raffinage préalable ne sera en aucun cas nécessaire si ces métaux sont absents ou seulement à l'état de traces, ce qui pourra se présenter, ou bien si le minerai d'argent n'en contient que très peu.

Quoi qu'il en soit, dans tous les cas où le raffinage préalable est nécessaire, on se sert toujours de cette propriété, comme à tous les métaux étrangers qu'on veut éliminer, d'être plus facilement oxydables que le plomb et l'argent. C'est donc à une oxydation plus ou moins énergique des plombs fondus qu'on doit avoir recours, les premiers oxydes formés contenant surtout les métaux étrangers.

Dans certains cas, il suffit d'une refonte dans une chaudière, en brasant la masse avec du charbon menu, jusqu'à ce que les sous-oxydes noirs cessent de se former et que le plomb fondu présente sa surface irisée en bleu.

Cette opération suffit lorsqu'il y a peu d'impuretés.

On peut aussi rendre le traitement plus efficace au moyen d'un perchage au bois.

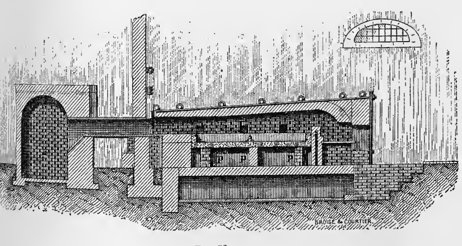


Fig. 52.

Mais le plus souvent on emploie des fours à réverbère dans lesquels on chauffe le plomb argentifère sur des soles en pierre réfractaire, tandis qu'une certaine quantité d'eau arrive dans le four. On chauffe entre le rouge sombre et le rouge-cerise ; le bain est écumé au fur et à mesure que les taches huileuses et noirâtres de l'antimoine se présentent avec abondance à la surface.

Les figures 52, 53 et 54 représentent deux modèles de ces fours à réverbères, l'un d'eux (fig. 52 et 53) porte en *a* et *b* deux tuyères qui fournissent

pendant la fusion un vent oxydant et par suite une marche plus rapide de l'opération. Cette dernière disposition est celle qu'on emploie à Freigberg.

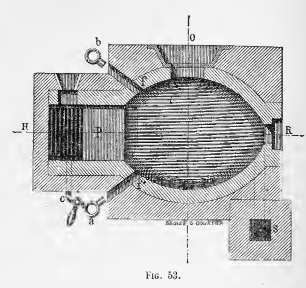


Fig. 53.

Enfin nous avons vu que dans certaines méthodes de zingage, on avait recours, pour enlever le zinc à l'alliage ternaire, à l'oxydation produite par la

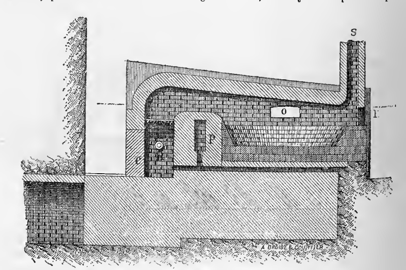


Fig. 54.

vapeur d'eau ou par l'air comprimé. Cette oxydation est également applicable au raffinage préalable. Aussi dans les mines où l'on emploie ces réactions pour l'élimination du zinc, il y a avantage à en faire usage également pour le raffinage préalable; les appareils sont les mêmes.

Il est évident que ces diverses manipulations peuvent également s'appliquer aux plombs argentifères destinés au pattinsonnage. Ces plombs contiennent souvent trop d'impuretés pour être traités immédiatement ; on doit les raffiner comme nous venons de l'indiquer.

En général, les plombs bruts les plus argentifères sont aussi les plus impurs, tandis que les plus pauvres sont souvent assez purs pour pouvoir être traités directement.

Ce que nous venons de dire au sujet du raffinage préalable des plombs argentifères bruts nous dispensera d'entrer dans beaucoup de détails au sujet d'une autre opération secondaire que nous avons désignée sous le nom de raffinage des plombs zingueux.

Nous avons vu précédemment que lorsque le zinc a été ajouté en dose suffisante au plomb argentifère pauvre, il entraîne à la surface du bain fondu des écumes ou crasses argentifères qui contiennent, outre l'argent, du plomb, du zinc, et aussi la presque totalité des impuretés, telles que cuivre, or, antimoine, bismuth, arsenic. Le bain fondu ne contient donc plus que du plomb et du zinc, ce dernier en petite quantité, environ 1 pour 1000. Dans le but de rendre le traitement par le zingage plus rémunérateur, on doit chercher à enlever au plomb ainsi obtenu cette petite quantité de zinc qu'il contient, pour le transformer en plomb marchand, dont la valeur est considérable.

C'est encore par une oxydation qu'on y arrive, le zinc étant beaucoup plus oxydable que le plomb. Les procédés employés sont à peu près les mêmes que pour le raffinage préalable. On peut avoir recours soit à la fusion dans des chaudières, en présence de l'air, avec ou sans perchage au bois, soit à l'action du four à réverbère, avec ou sans tuyère, soit enfin aux procédés fondés sur l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée ou de l'air comprimé, ces deux dernières réactions étant surtout employées dans les mines où on les utilise pour le traitement des crasses riches.

Il nous resterait encore à parler des opérations secondaires que nous avons désignées sous le nom de traitement des résidus. Il s'agit des résidus de tous genres qui s'accumulent dans des usines et ne sauraient être rejetés parce qu'ils contiennent une dose de plomb ou d'argent assez considérable pour que leur extraction soit rémunératrice. Le traitement de ces matières est conduit soit dans le but d'enlever le plomb, soit dans le but d'isoler l'argent, quelquefois on cherche à séparer successivement les deux métaux. Ce traitement varie nécessairement beaucoup avec la nature des résidus dont il s'agit; aussi ne peut-on donner des notions générales à son sujet, et nous dispenserons-nous de le traiter. On trouvera d'ailleurs sur ce point de précieux détails dans l'ouvrage *De la désargentation des plombs argentifères*.

3° COUPELLATION.

Les opérations précédentes (incorporation directe de l'argent et du plomb, pattinsonnage, zingage) nous ont permis de préparer un alliage de plomb et d'argent contenant plusieurs centièmes d'argent et seulement des traces de

métaux étrangers. Quant à la richesse en argent de ces plombs argentifères, il est assez difficile de donner des indications générales, la dose du métal précieux qu'on cherche à accumuler dans l'alliage variant beaucoup; elle atteint dans tous les cas plusieurs centièmes.

C'est cet alliage qu'on soumet à la coupellation, opération dernière qui permet d'obtenir de l'argent brut, retenant seulement de 5 à 10 pour 100 de métaux étrangers, tandis que la plus grande partie de ces derniers, notamment la presque totalité du plomb, est éliminée à l'état d'oxydes.

Dans toute sa simplicité, la coupellation n'est autre chose qu'une simple filtration de l'argent sur le fond poreux de la coupelle. La coupelle est une sorte de capsule faite d'une matière poreuse, généralement cendres d'os ou certaines marnes; on y charge le plomb argentifère que l'on chauffe à une température supérieure à celle de sa fusion et en présence d'une dose considérable d'oxygène fournie ordinairement par un courant d'air amené par des tuyères. Sous cette double influence d'une température élevée et d'un excès d'oxygène, le plomb fondu s'oxyde et se transforme en litharge, tandis que l'argent reste comme résidu. Mais, et c'est en cela que consiste le caractère particulier de ce mode de traitement, à une température assez élevée, comprise entre 800 et 900 degrés, les litharges sont fondues et possèdent la propriété d'être absorbées par les pores de la coupelle; la séparation des litharges et de l'argent s'effectue donc d'elle-même, et le globule d'argent ne retient que des traces de plomb. L'expérience apprend en outre que les litharges ne sont que très peu argentifères.

Telle que nous venons de la décrire, cette opération est celle qui se pratique journellement dans les laboratoires, lorsqu'il s'agit de traiter de petites quantités de plomb argentifère, ou de soumettre à l'essai de la coupellation soit des minerais ou produits industriels, soit des alliages d'argent. Dans la plupart des cas même, on la simplifie un peu en supprimant le courant d'air et les tuyères, la quantité d'oxygène qui arrive par les portes ouvertes du four étant bien suffisante pour des opérations en petit.

Nous reviendrons d'ailleurs, à propos de l'analyse des alliages d'argent, sur le procédé de la coupellation, un des plus anciens et des plus exacts.

Lorsqu'il s'agit de la coupellation industrielle, faite en grand, sur plusieurs tonnes de plomb argentifère, dans le but d'en extraire l'argent, la marche générale de l'opération est à peu près la même, sauf quelques différences dont les principales sont les suivantes :

1° La matière poreuse servant à la fabrique des coupelles est soit en cendres d'os, soit en cendres de fougères, soit en cendres de savonniers ou en marnes; cette substitution est faite dans un but économique; elle n'est souvent que partielle;

2° La coupelle a des dimensions considérables, souvent plusieurs mètres de diamètre: de là la nécessité de tasser les matières poreuses qui servent à sa confection sur un fond solide fait en maçonnerie ou en fer; de là aussi la nécessité de pouvoir séparer la coupelle du dôme du four à la fin de chaque opération, une coupelle ne pouvant servir qu'une fois et devant être remplacée par une autre pour l'opération suivante. Pour réaliser cette dernière condition, on

peut employer deux méthodes très différentes. La première, qui est la méthode allemande, la plus ancienne, consiste à rendre mobile la voûte du four de manière à dégager la coupelle fixe qui peut alors être façonnée facilement par les ouvriers avant le traitement et nettoyée après ; la seconde méthode, qui est la méthode anglaise, consiste à introduire dans un four dont les parties principales sont fixes, une coupelle mobile de grandes dimensions, à peu près comme on le fait dans les laboratoires pour les petites coupelles dans les fours à moufle. Bien que dans ces dernières années on ait construit des fours mixtes dans lesquels, la coupelle étant immobile, la voûte est seulement en partie mobile (suffisamment pour permettre l'introduction des ouvriers pour le battage de la sole), nous conserverons cette distinction entre les fours à coupelle fixe et voûte mobile et les fours à coupelle mobile et voûte fixe qui caractérise bien les deux procédés anglais et allemand dont nous exposerons les détails après les notions générales sur la coupellation ;

3° Une partie seulement des litharges, celle dans laquelle baigne le globule d'argent, est absorbée par la coupelle poreuse ; le reste gagne la partie supérieure et s'écoule en dehors. Grâce à cette modification, on peut employer des coupelles qui seraient insuffisantes si on ne l'adoptait pas. Ce perfectionnement a en outre cet avantage que les litharges recueillies ainsi directement dans des pots en fonte placés à côté de la coupelle peuvent être utilisées dans cet état, tandis que le traitement des litharges qui ont pénétré dans les pores de la coupelle est une opération compliquée ;

4° Le plomb qui s'écoule ainsi sous forme de litharges est remplacé à mesure de sa disparition, soit par des saumons placés près d'un point du four où ils fondent lentement, ou bien par cuillerées puisées à l'aide d'une cuiller en fer dans un chaudron ;

5° La température doit être réglée dans ces appareils industriels de manière qu'au début de l'opération elle soit d'environ 800 degrés et à la fin seulement de près de 950 degrés, à mesure que l'alliage de plus en plus riche en argent devient de moins en moins fusible. Cette différence correspond à une dépense de combustible beaucoup plus considérable à la fin, parce qu'à ce moment il ne se produit plus que très peu de litharges, tandis qu'au début la chaleur de formation de l'oxyde de plomb ($+25^{Cal},5$ pour $111^{gr},5$ de PbO) tend à élever la température et diminue par suite la dépense nécessaire de combustible ;

6° On fait souvent (mais la règle n'est pas générale) la coupellation en deux opérations successives ; la première, qu'on appelle le travail de *concentration*, sert simplement à enrichir le plomb argentifère, mais alors dans des proportions considérables, les plombs provenant de ces concentrations contenant de 50 à 60 pour 100 d'argent ; dans la seconde opération, on traite ces plombs concentrés, et on pousse le feu jusqu'à l'*éclair*, de manière à obtenir l'argent brut (à 90 degrés au moins). C'est encore une raison d'économie qui fait dans certains cas diviser ainsi la coupellation industrielle en deux phases. En effet, pour la concentration, comme on ne pousse pas jusqu'à l'éclair, la coupelle peut être de moindre qualité ; c'est principalement pour ces concentrations qu'on emploie les marnes ou des mélanges de cendres d'or et de marnes, tandis qu'on réserve la cendre d'os pure dont le prix est bien plus élevé pour le dernier

travail de la coupellation des plombs concentrés. On trouve également à cette division de l'opération en deux phases, cet avantage que les litharges obtenues qui contiennent toujours un peu d'argent s'y divisent naturellement en deux parties : l'une, provenant de la première opération, comprend des litharges très pauvres; l'autre, provenant de la seconde, est formée par des litharges relativement riches.

On comprend que dans une opération telle que la coupellation où l'ensemble des réactions physiques et chimiques se passe à la surface de la coupelle, la préparation de cet appareil doit être l'objet de soins minutieux. La moindre négligence peut, en provoquant pendant le chauffage des vides ou des fissures, faire perdre un peu d'argent.

La cendre d'os, qui est la meilleure matière première qu'on puisse employer, est obtenue en calcinant des os dans des fours analogues aux fours à chaux. Le grillage de ces os s'obtient avec de la houille, du bois, ou mieux du coke; ces opérations ont lieu habituellement la nuit et à une distance assez grande des habitations, pour éviter les odeurs produites pendant la destruction de la matière organique. Les fours doivent être construits de manière que l'air extérieur y entre librement pour que la combustion soit complète.

On admet que les os fournissent à peu près la moitié de leur poids (ordinairement 52 pour 100) de cendres d'os. Les os noirs mal calcinés qu'on peut trouver dans la masse doivent être mis à part et repassés dans une nouvelle opération. Les os blancs, triés soigneusement à la main, sont broyés au moulin et tamisés.

La composition des os calcinés est celle d'un phosphate tribasique de chaux $3CaO,PhO^5$. Ce phosphate de chaux préexiste dans les os qui ont, avant leur calcination, la composition moyenne suivante :

Matière organique animale	33
Phosphate de chaux tribasique	57
Carbonate de chaux	8
Fluorure de calcium	1
Phosphate de magnésie	1
	100

On ne peut substituer les phosphates de chaux minéraux à ceux des cendres d'os, car ils n'ont pas comme ceux-ci la propriété de filtrer la litharge fondue.

On peut cependant les remplacer au moins en partie, dans un but d'économie, par les cendres de fougères et les marnes calcaires pas trop magnésiennes; dans ce cas l'imbibition est plus lente; on arrive aussi plus lentement à dessécher complètement la pâte formée par ces poudres avec l'eau pour former les coupelles. Dans beaucoup d'usines on fait un mélange de 30 pour 100 de cendres d'os et de 70 pour 100 de marnes. Quelquefois on remplace les marnes par des argiles ou de la chaux vive. Voici, d'après Roswag, la composition de plusieurs de ces marnes :

	I.	II.	
Eau hygrométrique	12,60	»	»
Eau combinée	11,60	»	»
Silice	41,40	de 21,22	à 22,24
Alumine	20,80	5,39	à 6,77
Oxyde de fer	1,10	3,54	à 5,39
Chaux	traces.	65,65	à 66,41
Magnésie	2,40	1,05	à 2,22
Alcalis	traces.	»	»
Carbonate de chaux	18,20	»	»
Phosphate de chaux	3,50	»	»
	111,60 (?) (1)		

La confection de la coupelle est un peu différente selon que l'on opère d'après la méthode allemande ou d'après la méthode anglaise. Dans le premier cas le fond de la coupelle est fixe; il est formé par des briques; dans le second, la coupelle étant mobile, le fond est un cercle en fer facilement transportable.

On prépare la masse avec le plus grand soin; il faut en effet éviter que la matière pulvérulente ne contienne de petites quantités de matières organiques telles que pailles, ou parcelles de bois ou de charbon, substances qui en brûlant laisseraient des vides ou fissures qui permettraient un écoulement du plomb riche et des pertes d'argent. On arrose la poudre ainsi triée avec une dissolution de 2 à 5 pour 100 de potasse, et on laisse la masse se sécher et s'agglutiner à l'air.

On procède ensuite, lorsque la consistance de la pâte est convenable, au battage de la coupelle.

Ce battage se fait en spirale, au moyen de pilons en bois ou en fer.

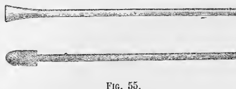


Fig. 55.

On étend une première couche uniforme de 4 à 5 centimètres sur le fond, sans presser. Puis on tasse la matière avec les pilons en commençant par le centre du vase et terminant par les bords, en spirales, en suivant la flèche.

C'est la première passe, de O en A.

Le pilon laisse son empreinte sur la masse en une infinité de cercles qui s'entre-croisent. On revient ensuite à rebours de A en O, en ayant soin que le coup du pilon, dont la trace primitive est le cercle Z par exemple, porte cette fois-ci de manière à se croiser avec le premier suivant, le cercle Y. C'est la

(1) Roswag (*loc. cit.*, p. 172) donne, sans doute par erreur, 99 au lieu de 111,60. Peut-être l'eau hygrométrique (19,60) doit-elle être mise à part, la matière éliminée étant séchée à 100 degrés. Quoi qu'il en soit, les nombres cités donnent une idée des proportions relatives des substances qui constituent ces marnes.

seconde passe. La surface est alors formée par un enchevêtrement intime d'écailles d'os qui sont emprisonnées les unes dans les autres.

Lorsque cette première couche est bien pilonnée, on promène à sa surface la pointe d'un couteau où les dents d'un racloir ou peigne en y faisant des rayures très voisines les unes des autres, en zigzag, et formant de petits canaux creux peu profonds.

On remet alors une nouvelle couche de la masse et l'on procède au pilonnage de cette seconde tranche de la même manière; seulement l'opération commence en A′ pour se terminer en O. Le travail de la troisième couche commencera en A″; celui de la quatrième en A‴, et ainsi de suite. On termine la dernière tranche au point du départ, en A.

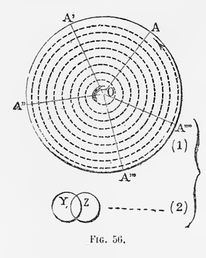


Fig. 56.

Enfin on procède au séchage lent de la coupelle.

Lorsque la coupelle est bien sèche, on la charge de plomb argentifère et on chauffe lentement. La flamme lèche le plomb et l'amène à la fusion. Le vent des tuyères est dirigé de façon qu'il souffle vers le centre et pousse les vagues de litharge vers la rigole de coulée.

Dans la plupart des usines on commence à chauffer le plomb argentifère sans donner de vent, au rouge-cerise. On obtient alors, pendant cette première période, des crasses noires qui surmontent la couche de métal fondu, crasses qui sont des litharges très impures, appelées *abzug*. Elles contiennent des oxydes de fer, de zinc, d'antimoine. Ces abzugs ne pouvant ni fondre ni s'écouler par la rigole de sortie, il faut les enlever à l'aide d'un râteau.

La quantité d'abzug obtenue ne dépasse pas 2 pour 100 du plomb d'œuvre. Voici quelques résultats d'analyses de ces produits :

	Abzug de Pongibaud (analyse de Rivot).	Abzug de Poullaouen (analyse de Berthier).
Plomb	23	32,4
Oxyde de plomb	53,1	35,1
— zinc	4,6	5,0
— cuivre	1,1	4,6
— fer	5,4	5,4
— antimoine	0,5	4,8
Acide arsénieux	3,0	»
Carbone	5,6	»
Soufre	»	6,8
Os mélangés (phosphate de chaux)	»	7,3
	96,3	101,4

Après cette première période, on donne le vent, et on voit se former d'autres

crasses plus molles que les premières, formées encore de litharges impures, qui ne sont pas encore suffisamment liquides pour pouvoir passer par la rigole des litharges; ces matières contiennent surtout de l'oxyde d'antimoine et de l'oxyde de plomb. Ce sont les *abstrich*, qui représentent 3 1/2 pour 100 environ du plomb d'œuvre. Cette deuxième période est terminée lorsqu'on voit les crasses devenir liquides et commencer à s'écouler par la rigole; elle est d'ailleurs d'une durée très variable.

Voici la composition de quelques abstrich :

	Villefort (France).	Poullaouen (France). commencement.	Poullaouen (France). fin.	Siegen (Allemagne).	Katzenthal (Allemagne).
	—	—	—	—	—
Oxyde de plomb.......	82	63,6	84	52,52	88,00
— zinc.........	»	7,0	5,2	»	»
— cuivre.......	»	»	0,8	0,36	»
— fer..........	»	»	»	0,36	»
— antimoine....	17,6	28,6	9,0	43,58	»
Acide arsénieux........	»	»	»	»	6,2
Soufre................	0,4	»	»	»	»
Silice................	»	1,6	»	»	»
Alumine...............	»	»	»	3,18	»
Os de la coupelle.......	»	»	»	»	5,0
	100,0	100,8	99,0	100,00	99,2

On voit que ces litharges sont déjà beaucoup moins impures que les abzug. Les analyses de l'usine Poullaouen montrent ainsi qu'il y a une grande différence de composition entre les abstrich du commencement et les abstrich qu'on recueille à la fin, lorsqu'elles deviennent de plus en plus liquides.

Les abzug et les abstrich qui forment, comme on le voit, à peu près 5 pour 100 du plomb d'œuvre, sont mis à part et traités spécialement. Ces litharges

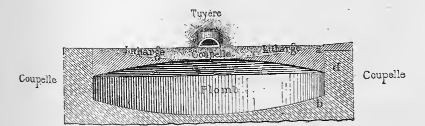


Fig. 57.

antimoniales ont entraîné presque toutes les impuretés que retenait encore le plomb qui va s'oxyder maintenant en fournissant des litharges pures, bien liquides. C'est la troisième période, celle des litharges dites normales. Une portion de ces litharges liquides s'imbibe dans la masse poreuse de la coupelle, mais la majeure partie s'écoule au dehors au moyen d'une rigole dont nous avons déjà parlé et dont la figure 57 fait bien comprendre la disposition.

Le plomb fondu dont le ménisque est convexe et la densité considérable

occupe le fond de la coupelle; la litharge fondue se trouve au-dessus avec un ménisque concave et forme une sorte d'anneau liquide sur les bords de la lentille de plomb. Au centre la tuyère amène un excès d'air nécessaire pour la formation de nouvelles litharges qui viennent à mesure remplacer celle qui s'écoule par la rigole *ac*.

A mesure que le travail avance, la lentille de plomb devient de plus en plus plate; aussi faut-il de temps en temps creuser plus profondément la rigole d'écoulement pour que les litharges ne s'accumulent pas en trop grandes quantités au-dessus du plomb.

Ces litharges sont tantôt un peu plus rouges, tantôt un peu plus jaunes, différences qui tiennent sans doute à la température de production et aussi à l'excès plus ou moins considérable d'oxygène qui a servi à les former.

On dirige cette partie de l'opération d'après le degré de fluidité des litharges qui s'écoulent et d'après leur contenu. On se guide aussi d'après l'intensité des vapeurs plombeuses qui remplissent le four et qui doivent être assez peu épaisses pour qu'on puisse voir la moitié du four clairement. Ces fumées sont condensées avec soin; elles sont ordinairement très riches, et font, ainsi que les fonds de coupelle, l'objet d'un traitement spécial.

Voici la composition de quelques-unes de ces litharges :

	Freyberg (litharge rouge).	Freyberg (litharge jaune).	Przibram (litharge rouge).	Przibram (litharge jaune).
Oxyde de plomb	96,35	96,21	98,19	97,72
— cuivre	1,35	0,82	0,23	0,13
— fer	0,66	0,41	»	0,39
— zinc	»	1,31	»	»
— argent (?) (1)	»	0,003	0,002	0,004
— antimoine	»	0,10	0,22	»
Acide arsénieux	»	1,21	traces.	»
Silice	0,45	»	»	0,10
Alumine	3,19	»	0,07	»
Chaux	»	»	0,19	0,75
Magnésie	»	»	traces.	traces.
Soufre	»	»	0,16	»
Acide carbonique	»	»	0,48	traces.
	102,00	100,063	99,542	99,094

Généralement, lorsque l'écoulement des litharges par la rigole se ralentit, on ajoute de nouvelles quantités de plomb argentifère. Ce plomb nouveau a reçu le nom de *filage*. Cette addition se continue ainsi jusqu'à ce que l'on juge la quantité d'argent suffisante; l'expérience apprend dans chaque cas particulier quelle est la charge de plomb la plus convenable pour une coupelle déterminée et quel est aussi le poids qu'on doit donner au gâteau d'argent.

Pendant ce filage il est souvent nécessaire de remplacer la rigole d'écou-

(1) Il est peu probable que l'argent soit contenu dans ces litharges à l'état d'oxyde d'argent, car l'argent ne s'oxyde pas dans les conditions où les litharges prennent naissance. Ces très petites quantités d'argent seraient plutôt à l'état de métal en très petits grains empâtés dans la masse des litharges.

lement par une autre, parce que la première s'est obstruée. Mais ce n'est qu'après le filage qu'on la creuse davantage, la lentille de plomb s'affaissant de plus en plus.

A partir de ce moment il est nécessaire d'élever davantage la température et d'augmenter légèrement la vitesse du vent; l'alliage devient en effet de plus en plus riche en argent et par suite de moins en moins fusible et de moins en moins oxydable. C'est la partie la plus délicate de l'opération; elle exige une grande habitude. En effet, un vent très violent pourrait agiter outre mesure la masse et faire sortir du plomb de la coupelle, inconvénient d'autant plus grave que ce plomb est plus riche en argent; en outre une élévation trop brusque de température exagérerait la volatilisation du plomb et par suite l'entraînement de l'argent.

A mesure que le niveau s'abaisse, le tournoiement des litharges devient plus intense; l'argent, sous un coup d'œil un peu horizontal, dessine parfaitement son globe miroitant dans la masse, plus foncée de couleur, quoique liquide et brillante. Le bain métallique se recouvre de teintes bleuâtres qui disparaissent brusquement en produisant l'*éclair*, sous l'influence d'un vent puissant et d'une température qui peut atteindre 1000 degrés. Dans ces derniers instants il y a toujours une petite perte d'argent.

Il arrive quelquefois que le plomb argentifère employé contient une dose notable de cuivre, et que ce dernier métal reste dans le gâteau d'argent en trop grande quantité, malgré les précautions prises. Aussi l'ouvrier doit-il, pendant que le gâteau d'argent est encore pâteux, en prélever une petite portion et examiner la nature du métal. Cet examen de la prise d'essai d'argent se fait par les ouvriers habiles en notant le brillant, la cassure, la consistance, la plasticité de l'échantillon, caractères que l'on arrive à reconnaître avec une grande exactitude.

Dans le cas où l'argent retiendrait trop de cuivre, il faudrait, pendant que la coupelle est encore chaude, ajouter quelques lingots de plomb, et continuer la coupellation jusqu'à ce que l'éclair se produise de nouveau.

Lorsque le gâteau d'argent a été isolé dans un état de pureté convenable, on met bas le feu, et, pour accélérer le refroidissement, on mène sur la coupelle un courant d'eau froide pour noyer l'argent. On détache la masse de la coupelle et on coupe ensuite au ciseau l'argent brut qui doit être soumis au raffinage.

L'emploi de l'eau froide a cependant l'inconvénient de faire végéter l'argent qui envoie dans les profondeurs de la sole des racines plus ou moins adhérentes, au moment de la solidification. Aussi dans certaines usines se contente-t-on de mettre bas le feu et d'envoyer par les tuyères un courant d'air froid qui active le refroidissement.

Nous verrons que dans la coupelle anglaise on laisse refroidir le gâteau puis on perce la coupelle en dessous et on chauffe de nouveau. L'argent fond, s'écoule par l'ouverture ainsi faite, et se grenaille en tombant dans l'eau d'un bassin.

Cet argent brut contient environ 90 pour 100 de métal précieux il est nécessaire de le raffiner; mais avant d'examiner cette dernière opération,

donnons quelques détails sur les deux principaux procédés de coupellation dont nous avons déjà indiqué les différences fondamentales, la méthode allemande à coupelle fixe et four mobile, et la méthode anglaise à four fixe et coupelle mobile.

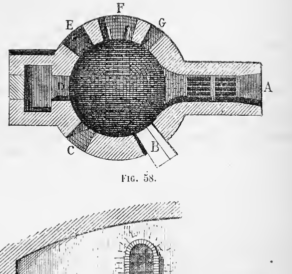


FIG. 58.

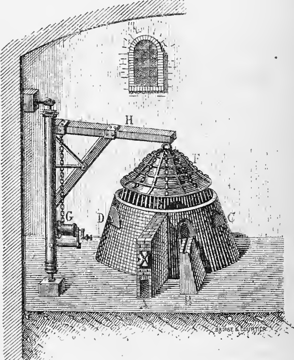


FIG. 59.

Méthode allemande. — C'est la plus ancienne. Dans sa forme la plus simple, la coupelle allemande est représentée par la figure 58 en coupe horizontale et figure 59 en perspective.

Figure 58 : A est la grille; B la porte de sortie des litharges; F l'orifice des deux tuyères du vent; E la porte par laquelle on charge le plomb de filage; C et G des portes de travail par lesquelles l'ouvrier opère avec ses outils; D la

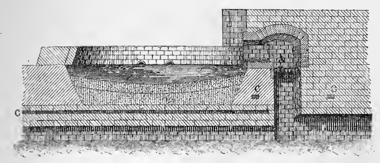


Fig. 60.

cheminée. On voit au fond la sole en brique sur laquelle on dispose la couche de cendre d'os pour faire la coupelle.

G

H

A

B

Fig. 61.

Figure 59 : *f* est la rigole des litharges qui viennent couler le long de la plaque B; F est le chapeau mobile en terre réfractaire, garni en fer et suspendu par des chaînes à une grue H qu'on manœuvre à l'aide d'un petit treuil G;

C et D sont les portes de travail; A le foyer. Lorsque la coupelle est battue et le plomb d'œuvre chargé, on place le chapeau mobile sur le faîte du four et on lute soigneusement la jonction du chapeau avec la circonférence du four.

Ces fours conviennent pour de petites charges de plomb. On emploie à Freyberg des fours de dimensions plus considérables et qui conviennent pour de grandes charges de plomb. Les figures 60 et 61 en donnent les coupes transversale et horizontale, et la figure 62 en représente la perspective.

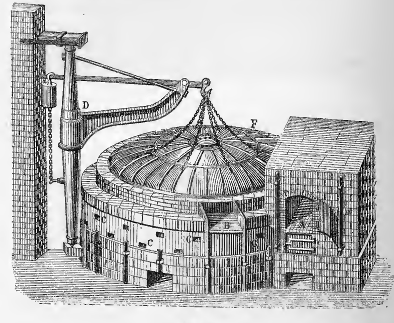


Fig. 62.

La comparaison et l'examen détaillé de ces trois dessins permet de comprendre la disposition de ces appareils. On se sert aussi à Przibram de fours dont le chapeau n'est qu'en partie mobile ; une portion seulement du couvercle s'ouvre sur deux côtés; c'est par ces ouvertures que pénètrent les batteurs de sole.

Les dimensions des fours varient un peu avec les mines, mais elles sont toujours considérables; le diamètre des coupelles varie de $2^m,50$ à $3^m,50$, et la profondeur au centre de 30 à 40 centimètres.

Méthode anglaise. — La coupelle anglaise est mobile. Elle est représentée figure 63.

C'est un cercle de fer de forme ovoïde fait avec du fer plat ou des bandes de $0^m,015$ d'épaisseur et $0^m,12$ de largeur. Il est contenu par des traverses c, c', qui retiennent les deux cintres du cercle. a, a, a sont les canaux que le coupelleur creuse successivement dans la pâte de la coupelle pour la sortie des

litharges, qui s'écoulent par l'échancrure *d*, ménagée entre la coupelle et le cercle. Cette échancrure *d* est creusée par l'ouvrier, avec un outil spécial, dans la masse de la coupelle, lorsqu'on l'a complètement remplie d'os et amenée au

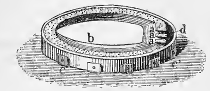


Fig. 63.

niveau supérieur de la carcasse en fer et alors que la pâte n'est pas encore trop sèche.

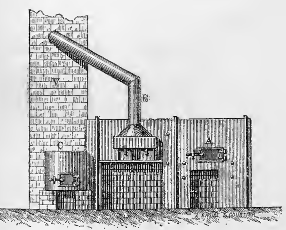


Fig. 64.

Les figures 64 et 65 représentent en élévation et en coupe horizontale une des variétés du four anglais.

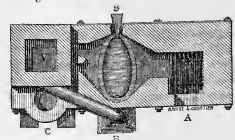


Fig. 65.

A est le foyer, B la hotte de la porte du travail, C le chaudron où on puise le plomb d'œuvre pour le filage, D la porte de travail, O la coupelle en os, S la tuyère, V la cheminée.

Nous avons vu que l'on pouvait conduire les opérations de la coupellation de deux manières bien différentes : ou bien on coupelle directement et en une seule fois le plomb argentifère jusqu'à l'éclair, ou bien on concentre seulement le plomb d'œuvre jusqu'à une teneur d'argent de 50 à 60 pour 100 dans des coupelles de qualité inférieure et on termine dans d'autres coupelles l'élimination du plomb jusqu'à l'éclair. Dans le premier cas il faut extraire de la coupelle unique l'argent brut, dans l'autre il faut d'abord mettre à part du plomb enrichi, puis enlever l'argent après l'éclair. Ces opérations se font l'une et l'autre d'une façon particulière avec la coupelle anglaise.

A cet effet, on pratique dans la coupelle un trou de coulée qui est ordinairement placé au centre. On le fait sur place avec un vilebrequin *b d* manié de

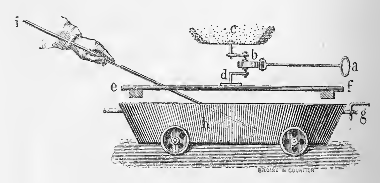


FIG. 66.

loin par la poignée *a*. La pointe corrodante est placée sur le centre inférieur de la coupelle, et le point d'appui est fourni par une plaque en acier, appuyée sur une barre transversale qu'on soulève avec une pince en fer, à mesure que le trou devient plus profond.

On fait écouler facilement par cette ouverture soit le plomb enrichi qu'on recueille dans des moules qui donnent immédiatement les saumons de plombs très riches, soit l'argent brut provenant de la coupellation finale. Dans ce dernier cas on reçoit le métal précieux dans un bassin allongé rempli d'eau froide où il se réunit en grenailles.

Les coupelles anglaises ont un diamètre variant de $1^m,25$ à $1^m,10$ en longueur et de $0^m,70$ à $0^m,75$ en largeur. L'épaisseur est de $0^m,06$ à $0^m,10$.

La coupelle anglaise se rapproche beaucoup plus que la coupelle allemande de la coupelle ordinaire du laboratoire ; sa mobilité la rend plus maniable et plus pratique. L'expérience montre que les pertes en plomb et en argent dues à la volatilisation sont aussi moins à craindre. Cependant les méthodes allemandes, les plus anciennes, vivent encore, et dans beaucoup d'usines on refuse de lui substituer le procédé anglais.

L'argent brut obtenu par l'une ou l'autre méthode n'est pas assez pur pour pouvoir être utilisé immédiatement. Il contient toujours à peu près 10 pour 100 de métaux étrangers : plomb, cuivre, arsenic, bismuth, nickel, cobalt, sélénium, mercure. Ces impuretés ne sont pas toutes également nuisibles ; des

traces de cuivre et de plomb pourraient être négligées, mais de très faibles quantités d'arsenic, d'antimoine, de bismuth ou de sélénium rendent l'argent cassant. Souvent aussi on trouve dans l'argent brut de l'or et du platine dont la valeur est assez considérable pour qu'il y ait avantage à les retirer.

Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de soumettre l'argent à un nouveau et dernier traitement qui doit enlever ces impuretés et fournir de l'argent marchand. C'est le but du raffinage de l'argent, que nous étudierons dans la deuxième partie.

TROISIÈME SECTION.

TRAITEMENT PAR LE MERCURE, OU AMALGAMATION.

L'argent s'unit au mercure comme il se combine au plomb. Il suffit, pour que la combinaison s'effectue, que le contact soit intime entre les deux métaux, c'est-à-dire que l'un des deux soit à l'état liquide. Cette condition se trouvant réalisée pour le mercure à la température ordinaire, il semble que l'extraction de l'argent par le mercure doit être la plus simple de toutes. En effet, l'argent pur ou mélangé de gangues se combine au mercure à froid ; le métal liquide est filtré pour enlever l'excès du mercure, et l'amalgame solide ainsi obtenu fournit par distillation du mercure que l'on condense et qui rentre dans la fabrication, et de l'argent qui reste au fond de la cornue.

Cette série d'opérations extrêmement simples suffirait, en effet, si les minerais d'argent étaient tous formés d'argent natif et de gangue, de même que le traitement par le plomb consisterait en une simple imbibition du minerai dans le plomb fondu et une coupellation du plomb riche obtenu ainsi directement. Mais nous avons vu, en traitant des procédés d'extraction par le plomb, combien la variété de composition des minerais et leur teneur variable introduisaient de complications dans le procédé primitif. Il en est de même pour l'amalgamation.

Nous devons immédiatement distinguer deux catégories de minerais.

A. Ceux qui cèdent facilement leur argent au mercure. Ces minerais sont surtout formés par l'argent natif et le sulfure d'argent, avec un peu de chlorure, bromure, iodure d'argent, mais sont exempts ou à peu près de sulfures métalliques, d'arséniures, d'antimoniures, de sulfo-arséniures ou sulfo-antimoniures. Ce sont principalement ces minerais que l'on traite en Amérique par le procédé d'amalgamation dit du *patio*.

B. Ceux qui cèdent plus difficilement leur argent au mercure. Ils sont en même temps moins argentifères et plus riches en galènes, blendes, pyrites cuivreuses et pyrites de fer, philipsites, falhez, cuivres gris, bournonites, antimoniures, arséniures, sulfo-antimoniures, sulfo-arséniures. Il faut alors les griller préalablement, et souvent les chlorurer, puis faire agir le mercure dans des appareils plus compliqués que ceux du *patio*. Ce sont surtout ces minerais que l'on traite par la méthode de l'amalgamation saxonne.

Les métallurgistes américains désignent habituellement ces deux sortes de minerais, les premiers par les noms de *metales* ou *minerales dociles, calidos*, ou *calientes*, les autres par les noms de *minerales frios* ou *rebeldes* (rebelles), ou *nulos*. Il est évident qu'entre ces deux types extrêmes viennent se placer un grand nombre de minerais qui présentent des qualités intermédiaires, les *semi-calientes* et les *semi-frios*. Pour abréger, nous distinguerons les minerais A (faciles à amalgamer) et les minerais B (riches en sulfures métalliques, pauvres en argent, difficiles à amalgamer).

D'après une estimation de Saint-Clair-Duport, de 1843, le procédé primitif du *patio* traitait, en Amérique, les 82 centièmes des minerais d'argent exploités. D'après Roswag, ce procédé a perdu du terrain depuis cette époque; cependant il domine encore largement partout, et, comme la métallurgie de l'argent en Amérique s'est beaucoup développée dans ces dernières années, le procédé du *patio* conserve encore une importance considérable.

Aussi décrirons-nous d'abord cette méthode, les autres pouvant être considérées comme des perfectionnements ou des variantes.

PROCÉDÉ DU PATIO.

C'est au milieu du seizième siècle que Bartholomé de Medina imagina une méthode d'*amalgamacion por patio y crudo*. Elle fut appliquée au Mexique dès 1557, puis au Pérou, en 1561, où elle a été introduite par Fernandez de Velasco. Ce qui la caractérise, c'est qu'il n'est nullement besoin de chaleur artificielle, ni d'un traitement chimique préalable du minerai. Le travail se fait à froid et après un simple bocardage. Les minerais mexicains sont ou bien des *colorados*, qui contiennent des chlorures, bromures et iodures d'argent, et qui sont traités de préférence par les procédés d'amalgamation à chaud, ou bien des *negros*, masses quartzeuzes dans lesquelles l'argent se trouve disséminé à l'état d'argent natif et de sulfure avec un peu de chlorure. Ce sont surtout les *negros*, que l'on traite au *patio*. Ils contiennent presque toujours de 2 à 3 millièmes d'argent, rarement de 4 à 6 millièmes. Mais, de loin en loin, on signale, dans l'exploitation de ces mines mexicaines, l'apparition de veines d'une richesse bien supérieure. Ces événements, bien que fort rares, suffisent, lorsqu'ils se produisent, pour enrichir en peu de temps les exploitants et porter très haut la réputation des mines. C'est là surtout ce qui attire le mineur, bien plus que le rendement normal des exploitations, qui n'est guère supérieur aux frais, à cause des nombreuses imperfections des procédés et de la richesse moyenne assez faible du minerai.

Le minerai est d'abord bocardé à sec, au moyen d'un des nombreux appareils que nous avons précédemment étudiés. Le bocard est mis en mouvement soit par des mules, soit par des roues hydrauliques.

Le produit ainsi obtenu est ensuite broyé avec de l'eau dans des espèces de meules de forme et de dimension spéciales, que l'on nomme des *arrastres* ou *arrastras*. Ces appareils se composent d'une sole fixe, qui reçoit le minerai, et

de pierres mobiles qui sont fixées à un axe vertical et tournent avec lui en broyant la matière.

La sole est en pierres de grandes dimensions, disposées en forme de dalles, de manière à fournir une surface unie et ne présentant pas de joints. Ces pierres doivent être très dures.

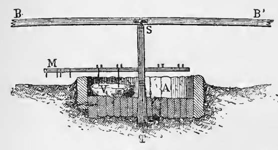


Fig. 67.

Le diamètre des arrastres varie beaucoup, tout en restant compris généralement entre 3 et 6 mètres.

Les pierres roulantes ou broyeurs doivent être d'un poids considérable et aussi en pierre très dure. Elles sont fixées aux quatre brancards de l'arbre vertical, de manière à traîner sur la sole, et les brancards sont mus habituellement par des mules. Deux de ces animaux suffisent pour un arrastre. Dans certaines usines, on remplace les mules par une chute d'eau ou par la vapeur.

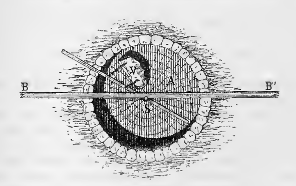


Fig. 68.

Chacun de ces appareils travaille environ 0,25 à 0,60 tonne de minerai par jour, qu'ils réduisent sous l'eau à l'état de poudre très fine. C'est là une condition indispensable pour le succès de l'opération; si la porphyrisation est incomplète, l'amalgamation ne réussit pas, et le minerai ne cède pas au mercure tout l'argent qu'il contient.

En sortant des meules, la matière est amenée en bouillie dans des bassins de dépôt, où elle reste exposée au soleil jusqu'à ce qu'elle ait pris, par la dessiccation, une consistance analogue à celle de la boue.

On étend ensuite le minerai ainsi préparé dans de grandes cours dallées, ordinairement circulaires, de 15 à 18 mètres de diamètre. Ce sont ces cours dallées que l'on appelle des *patios*. Le minerai y forme une couche de 25 à 30 centimètres. On peut en accumuler plus de 1000 tonnes dans un seul *patio*.

Une fois le minerai étendu sur la surface dallée, le traitement chimique commence.

On ajoute d'abord de l'eau pour humecter de nouveau la matière, puis du sel marin, dans la proportion de 2 à 3, quelquefois 5 pour 100 de minerai. On amène ensuite dans la cour un certain nombre de mules ou de chevaux qui piétinent le tas pendant plusieurs heures. Le mélange devient peu à peu homogène. On arrête alors le travail des meules et on laisse reposer la matière pendant une journée. Après vingt-quatre heures, on ajoute le *magistral*.

Ce réactif n'est autre chose qu'un sulfate de cuivre et de fer acide, obtenu par le grillage, dans un four à réverbère, des pyrites de cuivre ferrugineuses. Ce magistral renferme 8 à 10 pour 100 de sulfate de cuivre et un excès d'acide sulfurique. Sa composition est assez variable, de même que la quantité qu'on doit en ajouter au minerai, et qui dépend de la composition de ce dernier.

Dans la plupart des cas, les proportions sont de 1/2 à 2 de magistral pour 100 de minerai. On l'étend à la surface et l'on fait piétiner de nouveau le mélange par des mules ou des chevaux pendant plusieurs heures.

Lorsque le mélange est bien intime, on peut faire une première addition de mercure. Cette opération se fait en répandant le métal sur la surface en gouttelettes fines ; le mercure filtre à travers un morceau de drap ou un sac de coutil. La quantité de ce réactif à ajouter ainsi est d'environ 6 fois le poids d'argent contenu dans la totalité du minerai. C'est là la principale dépense du traitement.

On fait de nouveau piétiner la matière par les mules pendant trois à quatre heures, et on abandonne le mélange au repos.

Pendant ce temps, un essayeur est chargé de vérifier si les proportions des réactifs à ajouter sont convenables, et si la marche de l'amalgamation est régulière. Cet essai se fait en lavant dans une assiette une petite portion du mélange avec de l'eau ; en décantant au bout d'un instant les matières fines et légères, il reste au fond de l'assiette les matières métalliques et le mercure. D'après l'aspect de ces diverses substances, l'essayeur peut suivre la marche des réactions. Le jour même où l'addition du mercure a été faite, on ne découvre pas encore la moindre trace d'amalgame ; mais, dès le second jour, le mercure en contient et devient de plus en plus gris et pâteux. Cette transformation doit se faire avec une vitesse déterminée. Si elle s'opère trop lentement, on fait de nouveau piétiner les mules et on ajoute de nouveau un peu de magistral. On dit que la tourte *a froid*. Si elle s'opère trop rapidement, ou si l'on voit le globule de mercure diminuer très vite sans que la quantité d'amalgame formé augmente proportionnellement, la tourte *a chaud;* on ajoute alors de la chaux, des cendres et des métaux très divisés (cuivre de cément), et on fait encore piétiner les mules.

Lorsque, sous l'influence des réactifs, le mercure liquide a à peu près com-

plètement disparu et est remplacé par des grains d'amalgame solide, on fait une nouvelle addition de mercure. Il est d'usage d'en ajouter à ce moment la moitié de ce que l'on avait mis au début, ordinairement les 3/8 de la quantité d'abord employée. On donne alors un nouveau *repaso*, c'est-à-dire qu'on fait encore piétiner les mules, et on continue les essais journaliers.

Il faut encore faire une troisième addition de mercure, qu'on emploie cette fois en quantité bien moindre, le huitième seulement de la dose primitive. L'incorporation se fait au moyen d'un nouveau *repaso*, et on laisse la réaction s'achever.

Habituellement, la seconde incorporation suit la première de quinze jours, mais l'opération n'est achevée que le troisième mois. Il n'y a pas d'ailleurs, à ce sujet, de règles fixes, la durée de l'amalgamation variant beaucoup avec la nature des minerais et la température atmosphérique. Avec les minerais *calidos*, si la température extérieure est assez élevée et la tourte de petites dimensions, les trois phases de l'amalgamation peuvent être terminées en dix jours. Inversement, avec des minerais *frios*, une température basse et des tourtes très vastes, les réactions peuvent se prolonger pendant plus de trois mois, et il faut quelquefois faire une quatrième incorporation avec une quantité de métal moindre encore que pour la troisième.

La consommation du mercure nécessaire à l'amalgamation représente de neuf à dix fois le poids d'argent contenu dans le minerai, c'est-à-dire, en tenant compte des pertes d'argent, qui n'est jamais extrait en totalité, de onze à treize fois le poids d'argent qu'on en retire. C'est donc la principale dépense de ce traitement. Aussi ne doit-on employer que la dose strictement nécessaire.

Lorsque l'opération est terminée, on ajoute de grandes quantités d'eau pour délayer les boues et les rendre fluides. On décante ces boues et on isole un amalgame uni à un excès de mercure. On le filtre à travers des toiles, et on obtient un amalgame solide.

Les boues, qu'on a séparées par décantation contiennent un peu d'amalgame; on les amène dans des appareils spéciaux appelés *lavadores apuros* ou *apuradores*, dans lesquels on les lave; l'amalgame se rassemble au fond; on le réunit à celui qu'on a séparé par décantation.

L'amalgame solide, provenant de la filtration à travers des toiles, est au titre d'environ 20 pour 100 d'argent. On le moule en briques ou en gâteaux d'un poids de 15 à 30 kilegrammes, et on l'envoie à l'atelier de distillation pour volatiliser le mercure.

La figure 69 représente l'appareil de distillation anciennement employé au Mexique: *a*, *a'* sont des murs circulaires construits en *adobes* (1); ils sont bâtis avant et détruits après chaque opération; on y ménage des orifices pour l'entrée de l'air. V est la *capellina*, sorte de cloche en tôle ou en cuivre, séparée du mur extérieur par un intervalle où l'on place le combustible. C'est à l'intérieur de la cloche que l'on dispose les gâteaux d'amalgame. La cloche qui les recouvre repose sur une pierre D, qui est traversée par un entonnoir conique B, lequel

(1) Briques en argile séchées au soleil et non cuites; on mélange souvent l'argile avec du crottin de cheval ou de lama.

communique avec un dépôt d'eau C où le mercure se condense. La *capellina* est fixée à la pierre D par un lut.

La distillation a lieu *per descensum*.

Le poids de mercure recueilli est toujours moindre que celui qui a été introduit; avec l'appareil à distillation primitif que nous venons de décrire, la perte est d'environ 1,3 de mercure pour 1 d'argent.

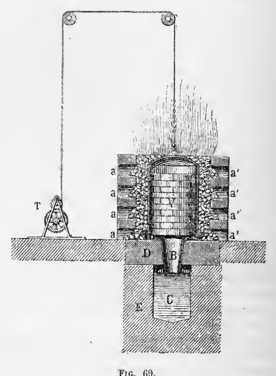


Fig. 69.

Si l'on emploie des appareils distillatoires plus perfectionnés, la perte peu diminuer un peu, mais elle atteint toujours 1 partie de mercure pour 1 partie d'argent.

L'argent obtenu conserve la forme des gâteaux d'amalgame qu'on a chauffés dans le four. Il est boursouflé et retient toujours un peu de mercure. On l'appelle au Mexique *plata piña*. Il doit être affiné avant d'être livré au commerce.

Avant d'indiquer les diverses modifications introduites dans le procédé primitif du *patio*, tel que nous venons de le décrire, examinons quelles sont les réactions qui s'effectuent dans la masse et qui ont pour résultat de faire passer l'argent des minerais à l'état d'amalgame.

Sur ce point, les théories sont nombreuses; on en trouvera le détail dans l'article de Roswag (Métallurgie de l'argent, de l'*Encyclopédie chimique*).

Indiquons seulement les réactions suivantes qui ont été proposées :

1re période...... $CuO,SO^3 + NaCl + CuCl + NaO,SO^3$.
2e période....... $CuCl + AgS = CuS + AgCl$.
3e période....... $AgCl + Hg = HgCl + Ag$.

L'argent isolé est alors amalgamé par l'excès de mercure. Dans tous les cas, on est d'accord sur un point : la transformation du sulfate de cuivre en chlorure de cuivre, sous l'influence du chlorure de sodium. C'est donc le chlorure de cuivre qui réagit sur le sulfure d'argent.

Avant de signaler les modifications importantes apportées à la méthode du *patio*, indiquons une modification de détail qui n'est pas encore très répandue, mais qui constitue cependant une amélioration notable.

Au lieu de faire piétiner la tourte par des chevaux ou des mules, ce qui offre toute espèce d'inconvénients, ces animaux étant fréquemment blessés aux pieds et estropiés par le magistral, et leurs excréments alcalins agissant d'une manière fâcheuse sur le rendement de la tourte, on a imaginé des chariots à roues, sortes de pétrisseurs, qui sont promenés au milieu de la tourte et produisent le mélange des réactifs. Le mouvement est communiqué à ces chariots de l'extérieur.

La figure 70 représente un de ces appareils appelés *alacran*.

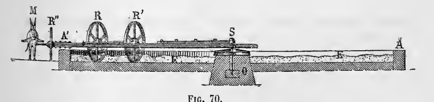


FIG. 70.

La cour d'amalgamation est circulaire, formant manège et fermée par de petits murs; le chariot, à deux roues assez lourdes, est attaché à un levier qui forme le rayon du manège et qui se déplace à l'aide d'un mécanisme central qui lui fait faire un va-et-vient complet et occuper dans l'intervalle d'une révolution diverses positions sur l'aire du patio.

L'alacran est mû de l'extérieur par deux chevaux ou par deux mules.

Le mouvement circulaire ainsi produit donne lieu à un pétrissage en forme de spirales; en changeant le sens de la marche des mules, on pétrit en sens inverse. Cet appareil est plus efficace et plus économique que le piétinement des mules.

Indiquons maintenant les modifications principales apportées à la méthode du patio. Deux seulement sont importantes :

Procédé norvégien. — On se servait autrefois à Kongberg, pour le traitement des minerais riches, contenant : argent natif, amalgame, chlorure et un peu de sulfure, d'un procédé d'amalgamation à froid qui s'est depuis répandu au Chili sous le nom de *tina*, et qui est plus rapide que la méthode du patio.

Il convient particulièrement pour les minerais peu sulfurés; ces matières sont enfermées, après pulvérisation, avec de l'eau et du mercure dans des cuves en bois dont le fond est en fer.

Un agitateur en fer XX' à axe central, commandé par des roues d'angle AA', produit le malaxage. La durée de l'amalgamation varie de quatre à six heures

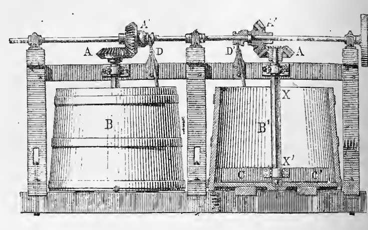


Fig. 71.

pour les minerais très riches, de vingt à vingt-quatre heures pour les minerais un peu moins riches et un peu plus sulfurés.

La théorie des réactions paraît devoir être formulée de la manière suivante :

$$n\text{Hg} + \text{AgS} + \text{AgCl} = \text{Ag}^2(n - 2)\text{Hg} + \text{HgS} + \text{HgCl}.$$

Le chlore et le soufre passant à l'état de chlorure et de sulfure de mercure, la dépense de mercure est considérable, parce que le traitement de ces composés, pour en retirer le métal, est impossible industriellement. Il y a donc une perte de mercure plus grande; mais l'économie de temps est notable.

Le procédé norvégien était suivi en Norvège de temps immémorial pour le traitement des regrets d'orfèvre.

Procédé de l'amalgamation saxonne. — L'opération principale de l'amalgamation se fait encore à froid, mais elle est précédée d'une opération préliminaire appelée chloruration, qui exige le concours de la chaleur.

Les minerais ainsi traités doivent contenir des traces seulement de plomb et de cuivre; ils sont formés surtout d'argent natif, de chlorure et de sulfure, avec de la pyrite de fer; souvent la gangue est argileuse. La teneur la plus favorable à ce genre d'exploitation est 2 millièmes et demi au plus d'argent; une teneur plus forte laisse des résidus qui retiennent de l'argent, et une teneur plus faible, 1 millième par exemple, occasionne des frais dépassant la valeur des produits. Il est indispensable qu'il y ait 34 à 35 pour 100 de pyrite de fer dans le minerai; s'il en contient moins, on en ajoute.

La chloruration des minerais est souvent précédée d'un grillage à haute température. A cet effet, après les avoir réduits en poudre fine, on les étale sur la sole d'un four à réverbère. Ce grillage a pour but de transformer les sulfures en sulfates.

Lorsque la réaction est achevée, on ajoute du sel, et l'on chauffe de nouveau

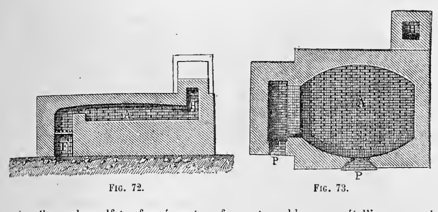


Fig. 72. Fig. 73.

le mélange; les sulfates formés se transforment en chlorures métalliques parmi lesquels se trouve le chlorure d'argent, et il se produit du sulfate de soude. C'est la chloruration proprement dite.

Enfin, dans une troisième phase de la chloruration, on donne un fort coup

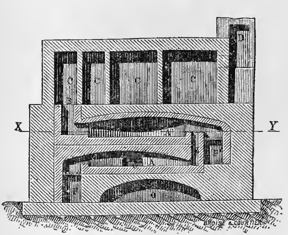


Fig. 74.

de feu pour permettre au chlorure d'argent fondu de se dissoudre dans le chlorure de sodium en excès.

Ces trois opérations peuvent se faire dans un four très simple à une sole, tel que celui représenté par les figures 72 et 73, mais dans beaucoup de cas on fait le grillage sur une sole et la chloruration sur une autre, dans des fours à deux soles, comme ceux des figures 74 et 75, quelquefois même on dispose

une troisième sole pour le coup de feu. On doit conduire avec beaucoup de soin cette dernière partie de l'opération, car une température trop élevée exposerait à des pertes de chlorure d'argent par volatilisation.

Le produit de ce premier traitement est ensuite pulvérisé et soumis à l'action des tonneaux.

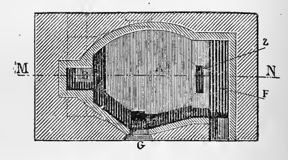


Fig. 75.

La figure 76 représente une projection horizontale d'un de ces tonneaux dans lesquels s'effectue l'amalgamation.

Les figures 77 et 78 donnent, l'une une coupe verticale en hauteur de deux étages de l'atelier, l'autre une projection horizontale avec l'arbre moteur.

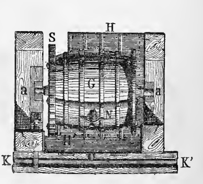


Fig. 76.

Les tonneaux sont en bois, de 75 centimètres de longueur, de 74 centimètres de diamètre à la base et 80 centimètres au ventre; garnis à l'intérieur de fonds en fonte, à l'extérieur de cerceaux en tôle. On voit en N (fig. 76) la bonde garnie d'un étrier avec vis de pression, et en S la roue dentée qui communique avec l'arbre moteur.

L'étage supérieur représenté dans la figure 77 est occupé par des trémies verticales cylindriques AA' dans lesquelles on place le minerai avec du sel et des fragments de fer. Elles communiquent avec les tonneaux par les cônes B et B' terminés par des tuyaux en cuir DD'.

La charge ordinaire de chaque tonneau est de 150 kilogrammes d'eau,

500 kilogrammes de minerais, 50 kilogrammes de fer, et 250 kilogrammes de mercure. Le fer est quelquefois remplacé par le cuivre.

On fait d'abord tourner les tonneaux sans mercure pendant deux heures (dix à douze tours par minute); le mélange devient alors très homogène et

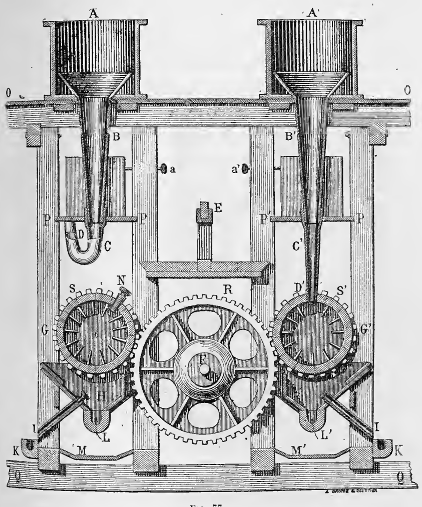


Fig. 77.

sirupeux. On introduit ensuite le mercure, et on fait tourner dix-huit à vingt heures, avec une vitesse de vingt à vingt-deux tours par minute.

On isole l'amalgame en remplissant les tonneaux avec de l'eau, lorsque l'opération est achevée, et, après avoir fait tourner pendant deux ou trois heures, en faisant écouler les boues liquides. L'amalgame et l'excès du mercure restent au fond du tonneau. On les filtre dans des sacs de peau de chamois ou de coutil, et on distille le résidu solide d'amalgame.

L'amalgamation saxonne, dont nous venons de faire connaître les opérations principales, a été suivie à Halsbrücke, en Saxe; à Huelgoat, en Bretagne; dans plusieurs mines de Hongrie; elle est aussi usitée à Reese-River, au Nevada et dans quelques exploitations du Mexique.

Les réactions chimiques produites dans ce traitement sont assez simples.

D'abord les sulfures donnent par le grillage des sulfates.

Ces sulfates, sous l'action du chlorure de sodium et de la chaleur, fournissent du sulfate de soude et des chlorures métalliques. Ces derniers se dissolvent dans l'excès de chlorure de sodium employé.

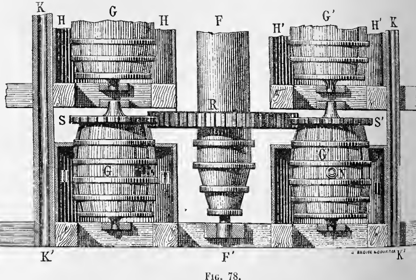


Fig. 78.

Puis le fer réduit les chlorures, notamment le chlorure d'argent à l'état d'argent qui se dissout dans le mercure à mesure qu'il se forme. Tous les chlorures métalliques subissant cette réduction (sauf ceux de nickel, cobalt, manganèse, zinc), on doit retrouver dans l'amalgame, outre l'argent, du cuivre, de l'or, du plomb, de l'antimoine. Ces derniers métaux rendent l'argent brut obtenu plus impur; aussi ce traitement ne doit-il être employé que lorsqu'ils sont en quantité peu considérable.

Ce procédé, en pénétrant en Amérique, y a subi quelques modifications de détail.

Ainsi à Reese-River, les tonneaux sont de dimensions bien plus grandes : largeur, 1^{m},60; diamètre, 1^{m},30.

A Pélican Mine (Colorado), ils atteignent 2 mètres de longueur et 1^{m},20 de diamètre. Dans d'autres exploitations, les tonneaux sont fixes, et les matières sont remuées à l'intérieur à l'aide de plaques de fer ou de cuivre formant agitateur.

Enfin, au Chili, on opère d'une manière un peu différente (procédé Kröncke); on introduit dans les tonneaux avec la matière, une dissolution de sel marin et

une dissolution de chlorure de cuivre. On obtient ainsi un amalgame très cuivreux qu'on purifie ensuite par des traitements spéciaux avant de le distiller.

Les méthodes précédentes ont toutes ce caractère commun de ne pas exiger le concours de la chaleur, au moins pour l'opération principale de l'amalgamation qui se fait à froid. Examinons maintenant les méthodes d'amalgamation *à chaud:* parmi elles citons d'abord le procédé primitif du *cazo* ou chaudron, dont les autres ne sont que les variantes.

PROCÉDÉ DU CAZA.

C'est en 1590 qu'Alonson Barba, curé de Torobuco, village de La Plata, découvrit par hasard la première méthode d'amalgamation à chaud, nommée du *cazo*, lorsque l'appareil dont on se sert est de petite dimension, et du *fondo* lorsqu'il est plus grand.

Ce qui caractérise ce procédé, c'est que l'amalgamation proprement dite s'y fait à chaud.

La méthode primitive consistait à chauffer dans un chaudron de cuivre le minerai délayé dans l'eau et réduit en poudre avec du mercure. Elle est encore usitée avec quelques perfectionnements dans l'Amérique du Sud et dans quelques exploitations du Mexique.

Souvent le chaudron est en bois avec un fond de cuivre; le cuivre agit ici chimiquement. On chauffe à peu près à 100 degrés.

Voici, d'après Roswag (1), les différentes phases des opérations mexicaines du fondo :

Les minerais que l'on traite sont presque tous des *colorados*, c'est-à-dire des minerais très faciles à amalgamer (*calidos*), tenant uniquement comme matières argentifères de l'argent natif et des chlorures, bromures et iodures; les sulfures, s'il s'en trouve, ne subissent pas la réaction de l'amalgamation.

On commence par broyer le minerai dans des *arrastres*, puis on l'enrichit au moyen de la planilla, sorte de table dormante, où le minerai est enrichi et réduit à 2 pour 100 du poids primitif.

On verse dans la chaudière HH' une charge de minerai (environ 500 kilogrammes) et de l'eau en quantité convenable pour former une bouillie claire. Puis on ajoute 10 pour 100 de sel marin, et deux doses de mercure successives, à quelque temps d'intervalle; chacune d'elles correspond à la moitié du poids de l'argent contenu dans le minerai.

Le foyer à grille inférieur F est allumé et maintient une température convenable.

Dès le début de l'opération, la masse est mise en mouvement à l'intérieur de la chaudière, par un agitateur muni de *voladoras* (1) J, J', en cuivre fondu, attachées à des leviers *a*, *a'*, implantés dans un arbre vertical EC, et frottant sur le fond de la cuve.

Le poids de chacune des *voladoras* est de 138 kilogrammes. Le même arbre

(1) Détails empruntés à un mémoire de Laur (*Ann. mines*, 1876, 6e série).

vertical porte le brancard d'attelage E, mis en mouvement par une mule qui fait le manège dans un sentier annulaire G entourant l'appareil.

Le diamètre du fond en cuivre est d'environ $1^m,80$; sa profondeur, 10 centimètres; son épaisseur, 18 centimètres. Quelquefois, la chaudière est entièrement en cuivre. La vitesse doit être d'au moins dix tours par minute.

Lorsque l'opération marche bien, sa durée est d'environ six heures. On recueille l'amalgame en le séparant des boues par décantation, et on le distille après l'avoir séparé de l'excès de mercure.

La théorie des réactions de l'amalgamation à chaud telle que nous venons de la décrire est fort simple; les minerais d'argent en présence du cuivre et du

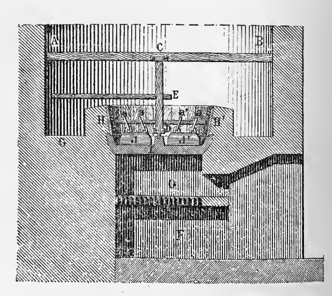


Fig. 79.

chlorure de sodium sont décomposés; il se forme d'abord du chlorure de cuivre dont le métal est emprunté au fond de la chaudière ou aux *voladoras;* ce chlorure se dissout dans l'excès de chlorure de sodium; puis il réagit sur les sels d'argent pour donner de l'argent métallique.

On se sert quelquefois aussi du *fondo* pour traiter au Chili des minerais qui contiennent une dose peu considérable de sulfures; mais on est obligé d'ajouter du sulfate de cuivre ou magistral; les réactions sont alors les mêmes que dans le procédé du *patio;* la seule différence est que l'on opère à chaud, ce qui permet de faire en quelques heures une amalgamation aussi complète que le traitement à froid qui peut durer plusieurs mois.

L'amalgamation à chaud se fait aussi dans les *tonneaux*, surtout lorsqu'on a à traiter des minerais riches en sulfures et contenant de l'antimoine.

Elle peut se faire également par la méthode des *pans*. Les pans sont des

(1) Primitivement on faisait ce travail avec des pilons en bois.

chaudières en fer chauffées en général à la vapeur au moyen d'un double fond. Les réactifs sont du sel marin et du sulfate de cuivre.

Ces deux méthodes qui sont des variantes du procédé du *cazo* ou *fondo* s'appliquent à des minerais qu'on ne peut amalgamer directement. Il est nécessaire de les chlorurer dans des appareils spéciaux analogues à ceux que nous avons fait connaître pour les méthodes de traitement à froid. Cette chloruration a lieu tantôt par voie sèche, tantôt par voie humide.

Il est d'ailleurs facile de comprendre que dans bien des cas la conduite des opérations est mixte. On peut, par exemple, commencer à traiter les parties les plus riches et les plus faciles à amalgamer par les procédés (à froid ou à chaud) les plus simples, c'est-à-dire par ceux qui n'exigent pas de chloruration préalable. Puis on recueille les résidus, les boues, qui se séparent de l'amalgame, et, si leur teneur en argent est encore suffisante pour supporter ce traitement, on les soumet aux méthodes des tonneaux ou des pans avec chloruration préalable. Bien des considérations qui n'ont pour la plupart qu'une valeur purement relative ou industrielle, déterminent dans chaque cas particulier quel est le meilleur mode de traitement à employer.

Avant de terminer cette étude de l'amalgamation, il est essentiel de donner quelques détails sur une question que nous avons à dessein mise à part, parce qu'elle est commune à tous les procédés et qu'il est convenable, avant de l'aborder, d'avoir une idée générale des opérations de l'amalgamation. Nous voulons parler de la distillation de l'amalgame pour en retirer l'argent et le mercure.

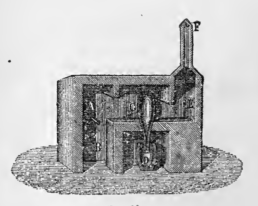


Fig. 80.

Nous savons que l'amalgame brut obtenu par les différentes méthodes contient un grand excès de mercure qu'on enlève en partie par des procédés mécaniques, tels que la filtration au travers de linges fins ou de peaux de chamois. Le résidu solide est distillé dans des appareils dont la forme varie beaucoup. Nous avons déjà décrit la *capellina*. De nombreux perfectionnements ont été apportés à cette dernière partie du traitement, dans le but de diminuer les pertes de mercure. Quelques figures feront comprendre les principaux.

La figure 80 représente un appareil encore très primitif en usage au Mexique et dans le district péruvien des Ancachs.

La figure 81 donne une idée d'un appareil plus parfait composé d'une série de cylindres D, E, F, chauffés par un foyer latéral A. Chacun de ces cylindres

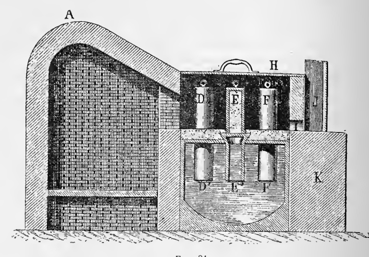


Fig. 81.

rempli d'amalgame communique par une série de petites ouvertures percées

Fig. 82.

dans une plaque de fonte avec des cylindres D', E', F', refroidis et vides, dans lesquels le mercure liquide se condense.

A Reese-River, on se sert de cornues analogues aux cornues à gaz.

Le métal ainsi obtenu n'est pas absolument pur; il contient encore en moyenne 10 pour 100 de métaux étrangers. Dans certains cas, cette proportion peut même être plus élevée. Il est donc nécessaire de le raffiner.

Mais avant de nous occuper de cette dernière opération, qui s'applique à l'argent brut obtenu par un procédé quelconque, nous devons passer rapidement en revue, dans une quatrième section, le traitement des minerais par d'autres réactifs que le plomb et le mercure, et dans les deux dernières sections la désargentation des plombs et des cuivres argentifères.

QUATRIÈME SECTION.

TRAITEMENT DES MINERAIS ARGENTIFÈRES PAR D'AUTRES RÉACTIFS QUE LE PLOMB ET LE MERCURE.

Les méthodes de traitement des minerais d'argent, dont il nous reste à parler, ont beaucoup moins d'importance que les précédentes. Le zingage et l'amalgamation resteront sans doute pendant longtemps encore les deux procédés vraiment industriels d'extraction de l'argent.

On comprend cependant que beaucoup de minerais d'argent étant attaquables et solubles dans certains acides énergiques ou même quelques sels métalliques, on ait songé à employer ces substances pour désagréger le minerai, le séparer de sa gangue et dissoudre l'argent.

Les corps auxquels on s'est adressé sont principalement :

L'acide chlorhydrique;

L'acide nitrique;

L'acide sulfurique;

L'acide acétique;

Le sel marin;

Les autres chlorures;

Certains sulfates métalliques;

L'hyposulfite de soude.

Nous donnerons très rapidement une idée de ces divers modes de traitement; enfin, en terminant, nous consacrerons quelques lignes aux procédés électrolytiques.

1° ACIDE CHLORHYDRIQUE.

La désagrégation des minerais par l'acide chlorhydrique réussit bien, sans aucune autre préparation préalable que le traitement mécanique du bocardage, lorsque ces minerais contiennent surtout de l'argent natif et des chlorures. Lorsqu'ils sont formés par des sulfures, des arséniures ou des antimoniures, il faut commencer par les griller pour transformer ces composés en oxydes.

Le minerai ainsi préparé est mélangé avec une quantité convenable de matières plombeuses oxydées, telles que litharges, céruse, à moins que le minerai ne contienne déjà une dose suffisante de plomb. On le place dans de grandes cuves, généralement en bois, dans lesquelles on fait arriver un excès d'acide chlorhydrique du commerce (à 22 degrés). Les cuves portent à la partie inférieure un serpentin à vapeur qui permet de chauffer la liqueur et des agitateurs pour remuer la masse.

Dans ces conditions, le plomb et l'argent se transforment en chlorures insolubles et les autres métaux, tels que zinc ou cuivre, en chlorures solubles. Si l'on décante le liquide acide lorsque l'attaque est terminée, on devrait donc avoir au fond de la cuve des chlorures d'argent et de plomb mélangés à la gangue, et dans la dissolution les chlorures de zinc et de cuivre. Cependant cette séparation ne se produit qu'en partie, et la liqueur surtout, lorsqu'elle est chaude, contient une dose notable de chlorures de plomb et d'argent qui sont un peu solubles dans l'acide chlorhydrique chaud et dans les dissolutions des divers chlorures. On doit donc rechercher l'argent dans le résidu et dans le liquide.

Si la dissolution était abandonnée au refroidissement, elle laisserait déposer peu à peu la presque totalité du chlorure de plomb dissous, ce sel étant beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et il ne se déposerait que très peu de chlorure d'argent dont la différence de solubilité n'est pas aussi grande à chaud et à froid, et dont la quantité est toujours assez faible pour rester dissoute dans l'acide froid. Aussi, dès que la liqueur est décantée dans une autre cuve, on y place des plaques de zinc qui précipitent assez rapidement du plomb spongieux; ce plomb est argentifère, les deux chlorures de plomb et d'argent se décomposant simultanément, et il entraîne complètement l'argent. On obtient donc au fond de la cuve contenant la dissolution de chlorure d'argent un plomb argentifère que l'on écume, que l'on lave, et que l'on traite, après compression et fusion, comme plomb argentifère.

Quant au résidu contenant la gangue et aussi un peu de chlorures d'argent et de plomb, on l'attaque, à chaud, dans la cuve où s'est faite la première réaction, par une dissolution concentrée de sel marin, que l'on appelle *saumure*. Cette liqueur dissout très facilement les chlorures de plomb et d'argent. On la décante lorsque son action est complète, et on y introduit des lames de zinc que précipitent du plomb argentifère. Ce nouveau produit est réuni au précédent, et traité de la même manière.

2° ACIDE NITRIQUE.

L'emploi de l'acide nitrique comme acide de désagrégation ne s'est pas beaucoup répandu. Il présente, en effet, deux inconvénients des plus graves : son prix est très élevé, et il corrode et perce au bout de peu de temps tous les vases dans lesquels on le fait réagir, surtout à chaud. Il existe, cependant, quelques exploitations où on a pu l'employer, surtout depuis qu'on est arrivé à le régénérer en transformant en acide nitrique les vapeurs nitreuses qui se dégagent pendant l'attaque.

Dans certains cas, on se sert d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique; cet acide décompose le minerai et dissout l'argent; on y ajoute de la saumure, c'est-à-dire une dissolution concentrée de chlorure de sodium, puis on précipite l'argent en introduisant au fond des cuves des plaques de zinc.

Dans d'autres cas, on se sert d'eau régale, c'est-à-dire d'un mélange d'acides chlorhydrique et azotique, pour désagréger le minerai; l'argent reste alors dans le résidu insoluble à l'état de chlorure; on le dissout par une addition de saumure et on précipite encore par le zinc.

C'est encore une modification de ce procédé que l'on suivait anciennement à Joachimsthal, pour traiter des minerais contenant 2 1/2 pour 100 d'argent et 5 à 10 pour 100 de cobalt et de nickel. Ces minerais étaient, après grillage, traités par l'acide sulfurique étendu qui dissolvait le nickel et le cobalt; puis, le résidu était repris par l'acide azotique, la dissolution additionnée de saumure et l'argent précipité par le zinc ou par le fer.

3° ACIDE SULFURIQUE.

En général, l'emploi de l'acide sulfurique n'a pour but que de séparer dans certains minerais les métaux qu'ils contiennent, tandis que l'argent est éliminé par un autre réactif. Le traitement de Joachimsthal, dans lequel le nickel et le cobalt sont dissous dans l'acide sulfurique étendu et l'argent enlevé ensuite par l'acide azotique en est un exemple. Dans d'autres cas, le minerai, après séparation des autres métaux par l'acide sulfurique, est traité par voie sèche pour l'extraction de l'argent. On emploie cependant l'acide sulfurique concentré et bouillant pour dissoudre l'argent dans la méthode usitée en Hongrie pour traiter les minerais de Nagya, qui sont riches en tellurure d'argent et en calcaire. A cet effet, ces minerais sont d'abord attaqués par l'acide chlorhydrique étendu, qui détruit le calcaire; puis le résidu est soumis à l'action de l'acide sulfurique bouillant, qui dissout l'argent à l'état de sulfate; enfin le tellure est éliminé par l'acide chlorhydrique. La liqueur sulfurique de sulfate d'argent est additionnée de saumure, puis traitée par le zinc métallique qui précipite l'argent.

4° ACIDE ACÉTIQUE.

Nous avons indiqué déjà l'emploi de cet acide pour le traitement des crasses riches provenant du zingage. On peut étendre cette application à la désagrégation des minerais d'argent contenant du cuivre, du zinc et du plomb après un grillage préalable. Le minerai est alors assimilé à un mélange des oxydes de ces métaux et de gangue.

5° SEL MARIN.

Le procédé au sel marin n'est guère appliqué aujourd'hui qu'aux cuivres noirs argentifères; cependant on pourrait l'utiliser pour le traitement des

minerais d'argent, à la condition d'avoir des matières d'une composition homogène et constante.

On commence par griller complètement le minerai réduit en poudre; et lorsque le soufre a été totalement éliminé, on ajoute, pour continuer le grillage, 5 pour 100 de sel marin solide. Les différents métaux sont dans cette dernière partie de l'opération convertis en chlorures; on arrête alors le grillage et on passe la matière sous la meule d'un moulin pour les réduire en une poudre fine que l'on tamise; c'est la première phase du traitement.

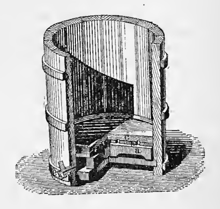


Fig. 83.

La poudre ainsi obtenue est placée dans des tonnes en bois garnies de filtre à leur partie inférieure; un robinet de vidange est fixé au-dessous du filtre.

Lorsqu'on a placé dans ces tonnes une quantité convenable de matière, on y fait arriver de l'eau salée, que l'on peut employer froide ou chaude, le plus souvent froide. Le sel marin dissout le chlorure de cuivre et le chlorure d'argent, et la dissolution filtre à travers la toile. On la conduit dans deux séries de tonneaux, dans lesquels se fait successivement la séparation de l'argent et du cuivre. Dans les premiers tonneaux, on place dans la liqueur des feuilles de cuivre qui fournissent un gâteau cristallin d'argent métallique; puis le liquide est décanté dans d'autres tonneaux, qui reçoivent des feuilles de tôle et où se précipite le cuivre. Enfin la dissolution, chargée de fer, est traitée pour sulfate de fer et sulfate de soude.

6° AUTRES CHLORURES, IODURES.

Le chlorure de calcium dissous peut être substitué au sel marin pour dissoudre la matière provenant du grillage, avec addition de 5 pour 100 de sel marin. La dissolution du chlorure d'argent s'effectue même plus rapidement. On peut aussi remplacer les chlorures de sodium et de calcium par le perchlorure de fer. Le traitement reste à peu près le même que précédemment.

On se sert aussi dans certains cas de l'iodure de potassium comme réactif pré-

cipitant. Le minerai sulfuré, après avoir subi un grillage énergique et servi dans la plupart des cas à la préparation de l'acide sulfurique, contient l'argent à l'état de sulfate; on l'épuise par l'eau bouillante, et, dans la dissolution, on précipite l'argent à l'état d'iodure par l'iodure de potassium; on évite d'ajouter un excès de ce réactif. L'iodure d'argent impur obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique et traité à froid par des feuilles de zinc, qui précipitent de l'argent brut métallique et forment de l'iodure de zinc. Cette dissolution d'iodure de zinc peut servir, dans une autre préparation, à précipiter une nouvelle dose de sels d'argent, l'iodure de potassium n'étant alors employé que pour terminer la précipitation.

7° SULFATES.

Dans ce procédé on n'emploie pas de sulfate comme réactif, mais on cherche à transformer en sulfates les métaux du minerai. Il convient surtout pour les matières sulfurées qui contiennent une dose notable de cuivre. Si le soufre n'est pas en quantité suffisante, on ajoute des pyrites. Le minerai est soumis à un grillage qui fournit des sulfates d'argent, de cuivre et de fer, tous solubles dans l'eau chaude. On reprend par l'eau chaude et on précipite dans la dissolution, successivement, l'argent et le cuivre, par des lames de cuivre et des lames de fer; enfin la liqueur est utilisée pour préparer le sulfate de fer.

Cependant, dans certaines mines, on emploie le sulfate de soude comme réactif en l'ajoutant au minerai pour le grillage; cette addition rend plus rapide la transformation des sulfures d'argent en sulfate.

8° HYPOSULFITES.

On se sert surtout de l'hyposulfite de soude.

Les minerais ainsi traités sont surtout ceux de Joachimsthal, dont nous avons déjà parlé, et qui étaient soumis anciennement à l'action des acides sulfurique et azotique. Ils contiennent du nickel et du cobalt. Aujourd'hui on commence par les soumettre à un grillage, suivi d'une chloruration à la vapeur, qui transforment tous les métaux en chlorures.

En reprenant par l'eau bouillante, on dissout les chlorures de fer, de cobalt, de nickel, de zinc, de cuivre, de plomb, tandis que le chlorure d'argent reste insoluble. La dissolution est traitée spécialement pour l'extraction du cobalt et du nickel. Quant au résidu, il est épuisé par une dissolution froide d'hyposulfite de soude, qui dissout le chlorure d'argent et le sépare de la gangue. Cette liqueur argentifère est précipitée par le sulfure de sodium, qui fournit du sulfure d'argent. Ce sulfure d'argent, après un lavage minutieux et une dessiccation complète, est grillé et calciné à basse température, puis fondu avec du fer métallique dans un creuset de graphite.

On remplace quelquefois l'hyposulfite de soude par l'hyposulfite de chaux.

9° PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES.

Depuis une vingtaine d'années, des essais nombreux ont été faits dans le but de décomposer les minerais par l'électricité. Beaucoup de ces essais donnent des résultats satisfaisants, tant qu'ils sont à l'état d'expériences de laboratoire. Ainsi du sulfure d'argent, plongé dans une dissolution de chlorure de sodium et mis en contact avec l'électrode positive d'une pile, fournit du chlorure d'argent, qui se dissout dans le chlorure de sodium et s'électrolyse ensuite en donnant de l'argent métallique sur la lame négative.

Cependant un très petit nombre de ces expériences ont seules passé dans la pratique, et les usines qui se servent des procédés électrolytiques pour l'extraction de l'argent sont actuellement fort rares. Aussi nous suffit-il de mentionner cette méthode sans y insister davantage.

CINQUIÈME SECTION.

DÉSARGENTATION DES PLOMBS ARGENTIFÈRES.

Dans les sections précédentes, nous avons seulement examiné le traitement des minerais d'argent, c'est-à-dire des substances naturelles que l'on trouve dans les mines, avec une teneur en argent très variable, souvent très faible, et nous nous sommes demandé comment on pouvait en retirer le métal précieux.

Mais les minerais d'argent proprement dits, dans lesquels l'argent est le métal principal, et qui ne sont traités que dans le but de l'en extraire, ne sont pas les seules matieres dont on retire l'argent dans l'industrie. Un grand nombre de minerais ne contiennent qu'une quantité d'argent insuffisante pour se prêter à une exploitation rémunératrice; cependant il en est qui renferment comme métal principal du plomb ou du cuivre et seulement des traces d'argent; ceux-là sont tout d'abord traités comme minerais de plomb ou de cuivre. Bien que l'extraction de ces deux métaux de leurs minerais soit complètement en dehors de notre sujet (1), on doit remarquer que les procédés en usage pour retirer le plomb et le cuivre fournissent des lingots ou saumons de métal qui retiennent tout l'argent des minerais, lorsque ceux-ci n'en contenaient même que des traces. Il en résulte que dans beaucoup de cas, le fabricant de plomb ou de cuivre obtient comme produits bruts des matières argentifères dont le titre en argent est bien supérieur à celui d'un minerai primitif, et desquelles le métal précieux peut être bien plus facilement retiré. Tels sont les plombs argentifères, les cuivres, ou mattes cuivreuses, ou cuivres noirs argentifères. On doit alors se préoccuper d'isoler l'argent contenu dans ces métaux, sa grande valeur rendant ce traitement avantageux, même lorsqu'ils n'en contiennent que de très petites quantités.

(1) Voy. MÉTALLURGIE DU PLOMB ET DU CUIVRE (*Encyclopédie chimique*).

Les saumons de plombs argentifères, notamment, doivent être considérés comme une des sources les plus importantes et les plus riches en argent; en effet, la plus grande partie de l'argent produit annuellement se retire de ces plombs. On trouve dans la nature des masses considérables de galènes qui servent de matières premières pour la fabrication des énormes quantités de plomb que l'industrie réclame; or il est rare d'en rencontrer qui soient tout à fait exemptes d'argent, et il est presque aussi exceptionnel d'en rencontrer de très riches, pour lesquelles l'extraction de l'argent constitue le traitement principal. De là l'importance de cette branche de l'industrie métallurgique, désignée sous le nom de désargentation des plombs argentifères.

Dans un certain nombre d'usines, placées à proximité des mines de galène argentifère, on fait successivement les deux traitements : extraction du plomb et désargentation; mais la plupart des mines de désargentation reçoivent les saumons de plomb des fabricants de ce métal, et se proposent simplement d'en extraire l'argent. Enfin, il y a des exploitations mixtes; dans celle de Pongibaud (Puy-de-Dôme), par exemple, on retire le plomb des galènes provenant des mines voisines, et, en outre, on reçoit des plombs argentifères de Sardaigne, d'Espagne et des Pyrénées, que l'on réunit à ceux de Pongibaud pour en opérer la désargentation.

Nous ne décrirons pas en détail les minutieuses opérations de la désargentation des plombs; en effet, nous avons vu, en parlant du traitement des minerais d'argent, qu'une des méthodes les plus employées consistait à traiter ces matières par le plomb métallique pour former un alliage de plomb et d'argent désigné sous le nom de plomb d'œuvre; ce produit est ensuite désargenté. Nous devrions donc répéter ici ce que nous avons dit à propos de la désargentation des plombs d'œuvre. Notons cependant que les plombs argentifères, contenant toujours des quantités très petites d'argent, ne peuvent jamais être traités par la coupellation directe, procédé qui ne peut être employé que pour les plombs d'œuvre exceptionnellement riches.

Cette remarque faite, résumons en quelques lignes les diverses phases de la désargentation, applicables indistinctement aux plombs d'œuvre et aux plombs argentifères :

Première phase : Enrichissement du plomb. — Le plomb étant très pauvre en argent doit être amené à une teneur de plusieurs centièmes. Dans ce but, on peut employer :

1° Cristallisation ou pattinsonnage;

2° Zingage.

Cette dernière méthode se subdivisant en :

A. Incorporation du zinc;

B. Travail de l'alliage ternaire.

Deuxième phase : Coupellation. — L'alliage de plomb et d'argent étant amené à une richesse suffisante, on le soumet à la coupellation dans les appareils dont nous avons donné la description dans la deuxième section.

Troisième phase : Raffinage. — Le produit obtenu est de l'argent brut con-

tenant environ 90 pour 100 d'argent et 10 pour 100 de métaux étrangers (plomb, cuivre, arsenic, bismuth, nickel, cobalt, sélénium, mercure), et qui doit être soumis au raffinage pour être tout à fait pur (1).

SIXIÈME SECTION

DÉSARGENTATION DES CUIVRES ARGENTIFÈRES.

Cette opération peut être conduite de plusieurs manières très différentes, suivant la nature du minerai de cuivre, sa richesse en argent et sa composition. En général, les opérations métallurgiques qui produisent le cuivre brut comprennent un certain nombre de traitements qui fournissent successivement des minerais grillés, c'est-à-dire oxydés; puis des mattes, c'est-à-dire des cuivres sulfurés, plus riches en soufre que le minerai primitif; puis des mattes grillées, contenant moins de cuivre; enfin des cuivres noirs ou bruts. Quelquefois même, on distingue deux espèces de mattes, mattes bronze et mattes blanches, chacune des deux préparations nécessitant un grillage intermédiaire, qui entraîne du soufre, et un chauffage en présence des matières siliceuses.

Suivant la richesse des minerais de cuivre en argent, et suivant leur composition, on peut donc avoir intérêt à rechercher les petites quantités d'argent qu'ils contiennent, soit dans les cuivres noirs ou bruts (ou cuivres *rosettes*), soit dans les différentes mattes.

1° EXTRACTION DE L'ARGENT DES CUIVRES NOIRS OU ROSETTES.

Les cuivres rosettes se préparent par le raffinage des cuivres noirs, qui sont fondus en présence d'un courant d'air oxydant avec un peu d'argile et de charbon. Il se dégage encore un peu d'acide sulfureux, et le fer reste à l'état de silicate de fer dans les scories. Lorsque l'affinage est terminé, ce que l'ouvrier reconnaît à l'aspect des bases métalliques, on jette un peu d'eau froide sur la surface, de manière à en solidifier une partie, et on enlève alors, à l'aide d'un ringard, le disque irrégulier ainsi solidifié, que l'on désigne sous le nom de *rosette*.

Ce cuivre rosette retenant une certaine quantité d'argent, il est souvent avantageux de l'extraire. Dans ce but, on fait fondre ensemble, dans un petit fourneau à manche, 3 parties de cuivre noir ou de cuivre rosette, avec 10 à 12 parties de plomb (argentifère, si cela est possible); on reçoit l'alliage fondu dans des moules de fonte, qui le refroidissent brusquement et lui donnent la forme de disques. Ces disques sont chauffés sur l'*aire de liquation*, qui consiste en deux plaques de fonte légèrement inclinées, de façon à former une sorte de

(1) Voy. dans l'article de Roswag : DÉSARGENTATION DES PLOMBS ARGENTIFÈRES (*Encyclopédie chimique*), p. 118 à 170, de nombreux détails sur les achats de plombs argentifères.

gouttière, et laissant entre elles un petit intervalle correspondant à un espace vide ménagé dans la maçonnerie qui supporte les plaques. Les disques de cuivre sont placés verticalement sur l'aire et entourés de plaques de tôle; puis on verse du charbon de bois entre eux, et, dans l'espace vide de la maçonnerie, on allume un feu de bois. A mesure que la température s'élève, les métaux se séparent par densité dans les disques à moitié fondus. Le plomb (D = 11,35) et l'argent (D = 10,5) se rassemblent à la partie inférieure, et, comme le plomb est très fusible, il se rend au-dessous dans un creuset, en entraînant tout l'argent, tandis que le cuivre (D = 8,8) reste sur l'aire sous formes de masses spongieuses, à moitié fondues. Bien que le cuivre retienne encore quelques traces d'argent, la plus grande partie a été entraînée par le plomb. On peut alors extraire l'argent de la partie fondue par les procédés ordinairement employés pour la désargentation des plombs argentifères.

Quant au cuivre poreux, il est placé dans un second four, appelé *four de ressuage*, où la température est plus élevée que sur l'aire de liquation. Dans ce four, les dernières traces de plomb argentifère fondent et se séparent.

2° EXTRACTION DE L'ARGENT DES MATTES.

Deux procédés peuvent être employés pour extraire l'argent des mattes de cuivre argentifères. On peut ou bien dissoudre l'argent qu'elles contiennent, ou bien, au contraire, dissoudre toutes les autres substances, sauf l'argent.

Dans le premier cas, on suit la méthode d'Augustin ou celle de Ziervogel.

Dans le procédé d'Augustin, la matte, d'abord grenaillée, puis pulvérisée sous des meules et blutée, est grillée dans un four à reverbère pour transformer le sulfure d'argent en sulfate; le produit de cette première calcination est grillé de nouveau avec du sel marin, pour transformer le sulfate d'argent en chlorure.

$$AgO,SO^3 + NaCl = AgCl + NaO,SO^3.$$

Les résidus de ce deuxième grillage sont lessivés avec une dissolution à 22 pour 100 de chlorure de sodium, à la température de 50 à 60 degrés, qui dissout la plus grande partie de l'argent; les résidus insolubles retiennent encore de 8 à 10 grammes d'argent pour 100 kilogrammes; ils sont lavés à l'eau chaude et refondus pour cuivre noir. On peut couler la dissolution de chlorure d'argent dans une série de cuves disposées sur quatre étages de gradins; celles des deux premiers étages contiennent du cuivre, qui précipite l'argent à l'état métallique; celles des deux derniers, du fer qui précipite le cuivre dissous; on obtient ainsi du cuivre de cément, qui est replacé dans les deux cuves inférieures pour servir de nouveau à la précipitation de l'argent. Les frais se réduisent ainsi à la consommation du fer.

Dans le procédé Ziergovel, on transforme le sulfure d'argent en sulfate, par un grillage lent, en ayant soin de ne pas griller assez longtemps pour décomposer le sulfate d'argent formé; on arrête l'opération lorsqu'il reste encore

une quantité notable de sulfate de cuivre, afin d'être certain de ne pas réduire le sulfate d'argent, car l'argent serait perdu. On lessive ensuite le résidu du grillage avec de l'eau chauffée à 70 degrés; les résidus retiennent encore 15 grammes d'argent aux 100 kilogrammes; ils sont fondus pour cuivre noir. L'argent dissous est précipité par le cuivre, comme dans le procédé Augustin.

Enfin, dans le second cas, lorsqu'on désire extraire l'argent sans le dissoudre, on grille les mattes *à mort*, c'est-à-dire de manière à oxyder complètement les métaux et métalloïdes qu'elles contiennent. L'argent, dont l'oxyde est décomposable par la chaleur, se retrouve à l'état métallique à la fin de l'opération. Le résidu de ce grillage est mis à digérer avec de l'acide sulfurique étendu, à la température de 80 degrés, pendant 5 heures; l'oxyde de cuivre se dissout, et il reste des boues formées de sulfate de plomb et de sous-sulfate de fer, contenant 1,5 pour 100 d'argent.

La liqueur est mise à cristalliser, et donne du sulfate de cuivre qu'on livre au commerce.

Les boues sont fondues avec de la litharge et donnent du plomb, que l'on passe à la coupellation pour en extraire l'argent. La perte en argent, dans cette méthode employée à Freyberg, est d'environ 4,5 pour 100 du poids de l'argent obtenu.

DEUXIÈME PARTIE

RAFFINAGE DE L'ARGENT

Dans l'étude des différents procédés usités pour extraire l'argent de ses minerais, nous avons vu que l'argent brut obtenu contenait toujours de petites quantités de métaux étrangers : plomb, cuivre, arsenic, bismuth, nickel, cobalt, sélénium, mercure. Ces impuretés, qui ne sont jamais négligeables, peuvent atteindre et même dépasser 10 pour 100 du poids total de l'argent brut. Il est donc indispensable de purifier le métal précieux qui ne peut être livré à l'industrie dans cet état. On appelle généralement *raffinage* ou affinage l'ensemble de ces traitements destinés à purifier les métaux bruts. Cependant pour le cas particulier de l'argent, les deux expressions ont un sens bien différent, le mot affinage désignant l'opération qui a pour but de séparer l'or et l'argent des alliages, ou bien d'isoler l'or contenu en minime proportion dans l'argent, ou réciproquement. Ces opérations de l'affinage ne peuvent être bien comprises que si l'on est au courant de la fabrication des alliages des métaux précieux employés pour les bijoux ou les monnaies, nous en renvoyons donc la description à la deuxième partie (Applications), et nous laisserons aux deux mots *affinage* et *raffinage* leurs sens spéciaux, en nous occupant seulement ici du *raffinage*, c'est-à-dire de la purification de l'argent brut.

On peut évaluer en moyenne à 10 pour 100 la quantité de métaux étrangers que retient encore l'argent brut. Ces métaux ne sont pas tous également nuisi-

bles. Ainsi le plomb, le cuivre surtout peuvent être laissés dans l'argent sans grand inconvénient pour une foule d'usages; l'argent destiné à la fabrication des bijoux ou des monnaies peut même retenir plusieurs centièmes de cuivre sans qu'il soit nécessaire de le raffiner davantage; il suffit de connaître exactement la dose de cuivre pour apprécier la valeur du métal auquel on doit ajouter ensuite de nouvelles doses de cuivre. Au contraire, de faibles quantités d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, de mercure, de sélénium, rendent l'argent cassant; la présence de 1 millième de sélénium suffit pour produire ce résultat qui ne se présente d'ailleurs que dans certains cas exceptionnels où le lingot d'argent provient en partie d'un métal qui a été soumis au départ pour l'or, c'est-à-dire à l'affinage; le sélénium provient alors de l'acide sulfurique employé. Pour retrouver des traces de sélénium, on dissout 100 grammes d'argent dans l'acide azotique, on précipite par l'acide chlorhydrique et l'on évapore la solution filtrée; le sélénium reste sous forme d'acide sélénieux qui fournit le sélénium libre par l'action de l'acide sulfureux (1).

L'argent brut peut aussi contenir de petites quantités d'autres métaux précieux : or, platine, palladium. Ces métaux peuvent se rencontrer à la dose de 0,5 à 1 pour 100; ils ne communiquent pas à l'argent des propriétés fâcheuses, et, à la rigueur, on pourrait employer un lingot d'argent contenant ces impuretés pour la confection des alliages d'argent et du cuivre; ces métaux seraient alors comptés pour cuivre, la loi garantissant le titre de l'argent pur qui doit toujours rester invariable dans ces alliages.

Cependant la valeur de ces autres métaux précieux est assez grande pour qu'on ait intérêt à les isoler dès qu'il y en a quelques millièmes dans l'argent brut. C'est précisément, avons-nous dit, le but, que l'on se propose dans l'*affinage* de l'argent, ou départ pour l'or. Nous réservons donc ce que nous pourrions dire ici sur la présence de l'or, du platine et du palladium dans les lingots d'argent brut et la manière de les extraire, pour le moment où nous nous occuperons de la préparation des alliages monétaires; nous ferons de même pour l'élimination du sélénium, puisque la présence de ce corps n'est qu'une conséquence des traitements de l'affinage. Nous nous bornerons, dans cette seconde partie, à passer en revue très rapidement les procédés employés pour éliminer les métaux suivants :

Plomb, cuivre, arsenic, antimoine, bismuth, mercure, nickel et cobalt.

Ces procédés consistent toujours à oxyder les métaux qui restent encore dans l'argent brut; aussi ces opérations ne sont-elles, en réalité, que la continuation de la coupellation. Ces métaux ayant résisté à la température du fourneau de coupelle (800 à 950 degrés), qui fournit presque tout l'argent brut traité dans l'industrie, il faudra, dans le traitement du raffinage, diminuer les dimensions du four, augmenter l'intensité du foyer, forcer le tirage et la quantité d'air, de manière à constituer des appareils qui fournissent facilement 1040 à 1100 degrés et permettent de chauffer l'argent dans une atmosphère très oxydante. Pour arriver plus rapidement au but, on projette quelquefois à la surface du bain, pour absorber les oxydes à mesure qu'ils se forment, des os en poudre,

(1) Debray, *C. R.*. t. LXXXII, p. 1156.

ou de la chaux, de manière que la surface soit toujours en contact avec l'excès d'oxygène; dans d'autres cas les oxydes sont absorbés par les pores de la sole, comme il arrive pour la coupellation.

L'oxydation produite par le courant d'air est en outre aidée par des réactifs spéciaux qui sont les uns oxydants, comme le plomb, la litharge, le nitre, tandis que d'autres agissent comme absorbants et scorifiants (borax, verre, sable, quartz). L'emploi de ces réactifs doit être en rapport avec la quantité de l'argent brut; les premiers sont surtout nécessaires lorsqu'il y a beaucoup de nickel, cobalt, bismuth, métaux peu oxydables; sans ces auxilliaires, l'oxydation serait trop lente et il se produirait des pertes d'argent par volatilisation. Sous l'influence de ces substances, on arrive le plus rapidement possible au nettoyage du métal, qui montre alors un miroitement limpide à la surface du bain. Lorsque ce point est atteint, et on s'en assure en remuant avec un ringard le métal fondu, on opère pour plus de sûreté deux ou trois derniers dépouillements du bain avec des fondants que l'on enlève avec des raclettes. On coule alors l'argent qui doit être d'un bleu verdâtre transparent et d'un jaune blanc intense à la lumière obscure.

Pour couler le métal on doit attendre qu'il se recouvre de rides à la surface; si on le coulait trop chaud, l'argent deviendrait cassant, même s'il est parfaitement pur. On le reçoit dans des lingotières chauffées sous le cendrier du four et enduites d'huile; on couvre le saumon d'un couvercle, également enduit d'huile, le tout dans le but d'éviter le rochage. Lorsque la masse est solidifiée, mais encore rouge dans les lingotières, on martelle soigneusement et vivement les boursoufflures et végétations naissantes provenant d'un commencement de rochage, puis on décape les points où des taches de litharge ou autres oxydes et silicates seraient restées apparentes. Enfin on marque, pèse et scelle la barre, et on procède à l'essai par voie humide du titre. Voici maintenant quelques détails sur les appareils en usage pour le raffinage de l'argent; nous les empruntons à l'article de Roswag (Métallurgie de l'argent) de l'*Encyclopédie chimique* (p. 29 et suiv.).

Le raffinage se fait dans trois espèces d'appareils :

1° Dans des capsules de fer garnies d'os placées dans des fours spéciaux, avec ou sans moufle;

2° Dans de petits fours à reverbère, véritables fours à coupelle, allemands ou anglais;

3° Enfin dans des creusets.



Fig. 84.

A. *Raffinage dans les capsules de fer garnies d'os, sans moufle.* — L'appareil est une grande capsule en fer ou en fonte, hémisphérique et remplie d'os calcinés formant cavité. Cette capsule est introduite dans un four à bon tirage

On peut remplacer la cendre d'os par des marnes ou des cendres de bois ou de fougères.

Ce procédé était suivi anciennement dans beaucoup d'usines allemandes; il est aujourd'hui presque partout abandonné, parce qu'il donne lieu à de grandes volatilisations.

B. *Raffinage dans des capsules de fer garnies d'os, dans des fours à mouffle.* — La capsule de fer a la même forme que la précédente, et est construite de la même manière.

La seule différence est que la capsule est introduite dans un four à mouffle.

La figure représente suffisamment la disposition des parties essentielles du four.

Ce procédé est actuellement suivi dans le Bas-Hartz; la volatilisation et les pertes d'argent y sont moindres que si l'on opérait sans moufle; cependant elles

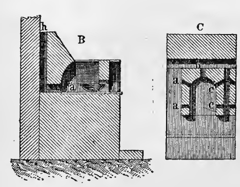


Fig. 85.

ne sont pas négligeables. Cet appareil a en outre l'inconvénient de n'être applicable que pour de petites quantités de métal; on raffine à la fois seulement 15 kilogrammes d'argent brut.

C. *Raffinage au four à reverbère, sur une coupelle d'os fixe, avec voûte mobile* (petits fours à coupelle allemands). — Nous retrouvons ici la disposition du four à coupelle allemand.

La sole est en os ou en marne; on y charge l'argent en morceaux, puis on le recouvre de charbons incandescents que l'on renouvelle fréquemment, et on chauffe dans une atmosphère oxydante produite par des tuyères puissantes et un bon tirage.

On peut opérer avec cet appareil sur des chargements de 1250 kilogrammes à la fois. La perte par volatilisation est un peu moindre que par les méthodes précédentes.

D. *Raffinage sur une coupelle d'os mobile, avec voûte fixe* (petits fours à coupelle anglaise). — Cette opération s'exécute au moyen des coupelles

anglaises dont nous avons donné précédemment la description. Les fours employés ont une construction assez analogue qui ne diffère que par les détails, les uns étant chauffés au bois, les autres à la houille.

On emploie ces coupelles mobiles en Allemagne, à Kongberg, en Amérique; la perte par volatilisation est un peu moindre qu'avec les coupelles fixes. L'argent brut contenant seulement 90 pour 100 de son poids du métal précieux est amené au titre de 997 millièmes.

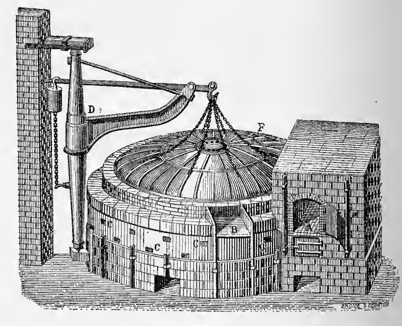


Fig. 86.

E. *Raffinage au creuset.* — C'est le procédé le plus en faveur aujourd'hui. Il consiste à faire fondre l'argent brut dans des creusets pouvant tenir de 200 à 250 kilogrammes à la fois ; ces creusets sont placés dans des fours à vent construits en brique. La figure 87 donne une idée de leurs dispositions principales.

Le combustible employé est le coke ; les creusets soit en fer, soit en terre réfractaire, soit en plombagine. Ils doivent être fabriqués avec un soin tout particulier et représentent la plus forte dépense de ce traitement.

Les creusets n'ayant plus la porosité des coupelles précédentes, on doit ajouter à la surface une dose considérable de cendre d'os pour absorber les oxydes à mesure qu'ils se forment.

— L'emploi de ces méthodes donne des lingots d'argent dont le titre peut atteindre 997 millièmes de fin, même après une seule fusion. Les quelques millièmes de métaux étrangers qui subsistent encore sont formés par du cuivre et des traces des métaux qui souillaient l'argent brut. Ces quantités étant

toujours très faibles, on peut toujours les négliger et envoyer les lingots à la fonte pour la fabrication des monnaies ou alliages d'orfèvrerie.

Cependant, dans le cas où l'analyse y révèlerait quelques millièmes d'or, on devrait soumettre au préalable l'argent obtenu à un *affinage* destiné à séparer l'argent de l'or.

Enfin, si l'on désirait obtenir de l'argent exempt même des traces de métaux étrangers contenus encore dans l'argent raffiné, on devrait suivre un des pro-

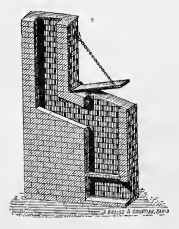


Fig. 87.

cédés chimiques usités et sur lesquels nous insisterons bientôt en traitant de la préparation et des propriétés de l'argent pur. Ces opérations se font toujours en petit et dans les laboratoires des chimistes ; il est même bien rare qu'ils y aient recours, la présence des métaux étrangers ne gênant pas habituellement les réactions lorsqu'il n'y en a plus que des traces. Quoi qu'il en soit, nous quitterions le domaine de la chimie industrielle si nous décrivions ici la préparation de l'argent pur, les lingots d'argent étant tous destinés à être alliés avec au moins un dixième de leur poids de cuivre pour la fabrication des divers alliages employés.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DE L'ARGENT PUR

On a vu plus haut que, lorsque l'argent brut a été soumis à l'opération du raffinage, son titre peut atteindre 997 millièmes de fin. Les traces de matières étrangères qu'il retient encore sont principalement formées par du cuivre, du platine, de l'or, du mercure, du fer et du soufre. Dans la plupart des cas, ces quantités sont trop petites pour altérer les propriétés des lingots d'argent et diminuer sensiblement sa valeur. Comme ce métal est habituellement destiné à fournir les alliages de cuivre dont l'industrie a besoin pour la fabrication des monnaies et des objets d'orfèvrerie, la présence du cuivre, qui domine toujours parmi ces métaux étrangers, n'a pas d'inconvénients sérieux, et on peut employer immédiatement les lingots d'argent raffinés.

Cependant, lorsqu'on veut obtenir l'argent pur, que l'on désigne quelquefois sous le nom d'*argent vierge*, il est nécessaire de le soumettre à un dernier traitement de purification. On peut également se proposer d'obtenir de l'argent pur au moyen de l'argent monnayé qui contient au moins un dixième de cuivre. Dans les deux cas, on procède de la même manière.

L'argent raffiné ou celui des alliages des monnaies ou des pièces d'orfèvrerie peut être purifié et séparé du cuivre et des traces des autres métaux par les moyens suivants :

Un grand nombre de procédés qui ont été recommandés consistent à préparer tout d'abord le chlorure d'argent pur, et à réduire ce composé. D'autres méthodes permettent une purification suffisante sans passer par cet intermédiaire. Nous les examinerons successivement.

1° PROCÉDÉS FONDÉS SUR LA PRÉPARATION PRÉALABLE DU CHLORURE D'ARGENT PUR.

L'argent impur doit être préalablement grenaillé, puis dissous dans l'acide azotique pur. Pendant cette dissolution, on a soin d'ajouter peu à peu de l'eau pour éviter une trop grande concentration de la liqueur.

On transforme ainsi l'argent et le cuivre en azotates, mais en même temps le mercure, le platine et l'or sont attaqués et le soufre est transformé en acide sulfurique. Lorsqu'en effet le platine est à l'état de traces dans l'argent, il est changé par l'acide nitrique en azotate de platine et complètement dissous.

Pour purifier la dissolution, on l'évapore à siccité, et on continue de chauffer jusqu'à la fusion de l'azotate. A cette température, les azotates des métaux

étrangers sont décomposés, et les sulfates sont détruits. En reprenant par l'eau et en filtrant, on obtient une dissolution d'azotate d'agent pur. Lorsqu'on pense que l'argent impur contient une quantité sensible de mercure, on doit prolonger un peu plus la calcination pour en enlever les dernières traces. Cette précaution est souvent indispensable pour l'argent de provenance américaine.

La liqueur donne par évaporation des cristaux d'azotate d'argent très purs.

On les transforme en chlorure en les dissolvant de nouveau dans l'eau, et précipitant par l'acide chlorhydrique pur.

Hautefeuille recommande l'emploi de cet acide de préférence à celui des chlorures alcalins, parce que ces derniers sont toujours imparfaitement purifiés. Si l'on versait l'acide chlorhydrique dans l'azotate d'argent, le chlorure d'argent retiendrait en se précipitant une partie des impuretés de la dissolution d'azotate. Stas préfère verser la solution froide et étendue au trentième d'azotate d'argent dans l'acide chlorhydrique pur, étendu, et en léger excès. On agite ensuite vivement le chlorure avec le liquide pour éclaircir, et on lave le précipité à l'eau distillée froide.

Enfin le chlorure desséché à la température ordinaire est finement pulvérisé, traité par l'eau régale et lavé.

Il ne retient plus alors aucune trace de fer ou de cuivre.

On peut alors le réduire par une des méthodes suivantes :

D'après les indications de Gay-Lussac (1), on fait un mélange intime de 100 parties de chlorure d'argent, 70,4 parties de craie, et 4,2 parties de noir de fumée. Le tout est calciné, à la température du rouge vif, dans un creuset de terre ou de porcelaine, qu'il est bon d'entourer d'un second creuset qui protège le premier. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et l'argent se réduit en formant de l'oxychlorure de calcium, suivant la réation :

$$AgCl + 2(CaO,CO^2) + 3C = 5CO + CaCl,CaO + Ag.$$

L'opération doit être conduite avec précaution, à cause du dégagement très abondant d'oxyde de carbone qui produit un boursoufflement du chlorure de calcium fondu.

Après le refroidissement, l'argent est au fond du creuset où il forme un culot brillant recouvert d'oxychlorure de calcium. On le détache facilement, on le fait fondre de nouveau et on le coule dans une lingotière.

Le métal ainsi obtenu retient encore un peu de fer emprunté à la craie ; on y trouve aussi presque toujours un peu de charbon et de chaux et même des traces de silicium et d'alu minium cédées par le creuset. Dans ce dernier cas, il est un peu cassant. On le débarrasse de la plupart de ces impuretés en le grenaillant dans l'eau.

Stas et Marignac remplacent la craie et le charbon par du carbonate de soude ou de potasse additionné d'un peu de nitre.

Le chlorure encore humide est mélangé avec la moitié de son poids (calculé pour le chlorure sec) de carbonate de soude sec, et la masse est desséchée dans

(1) *Ann. chim. et phys.*, t. XIV, p. 319.

une capsule de porcelaine. On y ajoute ensuite le sixième de son poids de nitre et le tout est réduit en poudre dans un mortier de porcelaine. D'autre part, on introduit un creuset de porcelaine non vernie dans un creuset de Hesse en garnissant l'intervalle avec du sable blanc que l'on recouvre d'une couche de borax anhydre. Le tout est chauffé au rouge. Le borax en fondant forme sur le sable une couverture qui l'empêche absolument de se répandre quand on incline le creuset. Celui-ci étant porté au rouge, on ajoute par petites portions le mélange. La réaction est très vive, mais, si l'on a soin d'attendre qu'elle soit calmée avant d'ajouter de nouveau du mélange, on n'a pas à craindre de pertes d'argent. La masse entre ensuite en fusion tranquille, et, après qu'on l'a remuée plusieurs fois avec un tuyau de pipe, on la laisse lentement se refroidir un peu pour donner à l'argent le temps de se rassembler en un culot unique. Enfin on la coule, soit dans l'eau, soit dans un moule en terre de pipe. Des lavages répétés d'abord avec de l'acide sulfurique très étendu, puis avec de l'eau distillée, laissent l'argent à l'état de pureté.

On peut aussi modifier un peu les proportions du mélange et prendre, pour 10 parties de chlorure d'argent, 10 parties de carbonate de soude pur et sec, et 1 partie de nitre.

La réaction principale est, dans les deux cas, représentée par l'équation:

$$AgCl + NaO,CO^2 = Ag + NaCl + O + CO^2.$$

Le salpêtre a pour effet d'oxyder les traces des autres métaux contenus dans l'argent.

A la monnaie de Paris, on fait fondre 5 parties de chlorure d'argent sec avec 1 partie de chaux vive pure et récemment préparée.

Mohr (1) ajoute au chlorure d'argent pur et sec le tiers de son poids de colophane, et chauffe au rouge le mélange dans un creuset. L'hydrogène de la colophane réduit le chlorure et donne de l'acide chlorhydrique. Lorsque la réaction paraît terminée, on ajoute du borax, et on fait fondre la masse; l'argent se réunit en un culot à la partie inférieure. Ce procédé donne toujours un métal contenant un peu de carbone. Cependant, comme il est très simple, on peut y avoir recours dans certains cas, par exemple lorsqu'on doit dissoudre ensuite l'argent dans l'acide azotique pour préparer de l'azotate pur.

On peut aussi réduire le chlorure d'argent par voie humide. Un procédé très convenable (2) consiste à placer le chlorure pur dans une capsule de platine et à y ajouter un peu d'eau très faiblement acidulée par l'acide sulfurique, et une lame de zinc distillé exempte de plomb et de fer. Après plusieurs heures, l'argent est réduit et forme une masse volumineuse, gris foncé. Il retient alors une quantité notable de zinc. Pour le purifier, on retire la lame de zinc, on décante la liqueur, et on ajoute de l'acide sulfurique étendu qui dissout à froid le zinc avec dégagement d'hydrogène. La poudre métallique est lavée à l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par le chlorure de

(1) *Ann. pharm.*, t. III, p. 331.
(2) Berzélius, *Traité de chimie* (1846), t. II, p. 474.

baryum. Puis on la dessèche à une température peu élevée. Elle est à l'état de poussière très fine, gris foncé. On peut alors faire fondre le métal dans un creuset avec un peu de borax pour obtenir un culot métallique. Bien souvent un seul traitement est insuffisant pour enlever les dernières traces de métaux étrangers. On transforme alors une seconde fois le métal en azotate, puis en chlorure, et on recommence le traitement par le zinc. On obtient finalement de l'argent très pur.

Une réaction tout à fait semblable se produirait si on remplaçait le zinc par le fer.

Leval a proposé de faire bouillir le chlorure d'argent encore humide dans une capsule de porcelaine avec une solution concentrée de soude. Il se produit rapidement du chlorure de sodium et de l'oxyde d'argent, que l'on réduit facilement en ajoutant à la dissolution un peu de sucre. L'argent ainsi obtenu est pulvérulent et facile à laver. On le fait fondre dans un creuset avec du borax, que l'on additionne d'un peu de nitre.

2° AUTRES PROCÉDÉS.

Stas a recommandé plusieurs autres procédés de préparation de l'argent pur qui permettent de traiter directement l'azotate d'argent pur sans passer par l'intermédiaire du chlorure.

L'un deux consiste à réduire à froid, par le sucre de lait, une dissolution ammoniacale et concentrée d'azotate d'argent, après y avoir ajouté de la potasse pure en quantité suffisante pour atteindre la limite de précipitation de l'argent fulminant. Il se forme, au bout de peu de temps, un précipité violacé, qui se transforme en un miroir d'argent, si la dissolution ne contient que 10 pour 100 d'azotate d'argent. Si, au contraire, elle renferme beaucoup plus de métal, le précipité violacé persiste. Ce précipité est lavé et séché ; il conserve sa couleur violacée et constitue un état particulier de l'argent. Chauffé de 300 à 350 degrés, le métal devient incandescent et prend alors sa couleur habituelle. On peut faire fondre l'argent obtenu en présence d'un excès de borax.

Mais le procédé le plus souvent employé est celui que Stas a indiqué pour préparer l'argent pur au moyen de ses alliages de cuivre, tels que les alliages des monnaies.

On dissout l'argent chargé de cuivre dans l'acide azotique étendu et chaud, on évapore à siccité la solution des deux azotates et on fait fondre l'azotate d'argent. Cette première opération suffit pour détruire l'azotate de platine si l'argent contient des traces de ce métal.

Après refroidissement, on reprend les azotates par l'eau ammoniacale en excès ; on filtre, et on étend d'eau distillée de manière que la liqueur contienne environ $\frac{1}{30}$ de son poids d'argent.

On ajoute à la liqueur bleue du sulfite d'ammoniaque, et on abandonne le mélange à lui-même pendant quarante-huit heures dans un vase fermé. Une partie de l'argent se réduit à la température ordinaire et se précipite en

formant une pluie d'argent cristallisé, blanc grisâtre, très brillant. On chauffe ensuite la liqueur à 60-70 degrés.

L'argent est alors complètement réduit à l'état métallique, si le sulfite d'ammoniaque est employé en quantité suffisante. Dans la plupart des cas, la liqueur devient incolore, le cuivre formant du sulfite cuivreux incolore.

Cependant, si l'argent primitif contenait des traces de nickel ou de cobalt, la liqueur resterait un peu teintée en vert ou en rose.

On lave le précipité à l'eau ammoniacale jusqu'à ce que l'eau de lavage exposée à l'air ne se colore plus en bleu, on dessèche l'argent ainsi obtenu, et on le fait fondre avec 5 pour 100 de son poids de borax et 0,5 pour 100 de nitre. On coule dans une lingotière enduite d'une couche mince de kaolin. Le lingot refroidi est mis en contact avec une dissolution de potasse pour enlever le kaolin qui adhère à sa surface. On le lamine ensuite et on le coupe en lames minces, qu'il est bon de traiter par l'acide chlorhydrique pour enlever les traces de fer que le laminoir ou la cisaille ont pu apporter. Enfin, on lave à l'eau distillée et on dessèche.

On peut encore remplacer ces derniers traitements en grenaillant le lingot d'argent dans l'eau froide.

La précipitation de l'argent de l'azotate au moyen du cuivre, de l'aluminium, ou de l'acétate de protoxyde de fer, a été aussi recommandée, mais ces procédés ne permettent pas d'obtenir l'argent aussi pur que les précédents.

Stas a proposé le moyen suivant pour reconnaître la pureté de l'argent vierge.

On fond le métal dans une légère cavité creusée dans de la terre de pipe blanche et cuite, ou sur de la porcelaine, au moyen du chalumeau d'émailleur. S'il est pur, il se maintient fondu à l'air, à des températures suffisantes pour amener la volatilisation, sans se couvrir de taches ou de colorations quelconques et sans donner de vapeur colorée.

$\frac{1}{20000}$ de fer, de cuivre, ou de silicium suffit pour produire une tache mobile très apparente.

L'argent contenant des traces à peine sensibles de cuivre, en se volatilisant dans une flamme oxydante, donne toujours une vapeur colorée.

Les méthodes précédentes permettant d'obtenir de l'argent absolument pur, examinons les principales propriétés de ce métal.

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE L'ARGENT.

Nous passerons en revue successivement les propriétés physiques et les propriétés chimiques de l'argent.

I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les différentes propriétés physiques de l'argent seront étudiées dans l'ordre suivant :

1° Forme cristalline ;
2° Couleur ;
3° Densité ;
4° Dureté ;
5° Malléabilité et ductilité ;
6° Ténacité ;
7° Chaleur spécifique ;
8° Dilatabilité ;
9° Fusibilité ;
10° Volatilité ;
11° Chaleur latente de fusion ;
12° Conductibilité ;
13° Autres propriétés physiques ;
14° Absorption de l'oxygène par l'argent.

1° FORME CRISTALLINE.

L'argent cristallise dans le système cubique, et présente des formes qui sont ordinairement le cube, l'octaèdre ou le dodécaèdre rhomboïdal. Un grand nombre de musées minéralogiques contiennent des échantillons bien cristallisés d'argent natif qui proviennent presque tous des mines de Kongsberg, en Norwège. Mais il est rare de rencontrer le métal natif sous des formes très nettes et avec des angles mesurables ; le plus souvent, il ne présente que des indices de cristallisation, ou bien il affecte la forme de filaments plus ou moins épais et contournés (argent filiforme).

On peut l'obtenir artificiellement à l'état d'octaèdres réguliers très petits par voie électrolytique, ou sous forme de cristaux plus gros, mais beaucoup moins

nets par fusion et refroidissement lent. L'argent précipité à l'état pulvérulent par les moyens chimiques est aussi fourni par des cristaux microscopiques et forme une masse grise. Von Rath (1) a examiné des cristaux obtenus par l'affinage électrolytique d'un lingot d'argent aurifère. Dans une masse de 20 kilogrammes formée d'herborisations très fines, il put séparer 44 cristaux isolés de 1 à 7 millimètres, offrant les faces a^1, pb^1, a^2, $a^1/_3$, $a^2/_5$, $a^2/_3$.

On a également observé des facettes cristallines et des indices de cristallisation dans la cassure des barreaux d'argent et dans l'intérieur d'objets très anciens qui étaient devenus fragiles. Ces phénomènes sont analogues à ceux que présentent souvent les barreaux ou les fils de fer qui, avec le temps ou sous l'influence de secousses répétées, peuvent devenir cristallins à l'intérieur de la masse, et très fragiles.

2° COULEUR.

L'argent en masse compacte est d'un blanc remarquable lorsque sa surface est bien décapée. On dit souvent que c'est le plus blanc des métaux, et son nom même est destiné à rappeler ce caractère (de ἀργός, blanc). Cependant, on peut comparer à ce point de vue l'argent à l'étain, au cadmium, au lithium, au sodium, au potassium, qui sont d'un blanc aussi éclatant lorsque leur surface est bien décapée; l'argent présente seulement sur ces derniers cet avantage qu'il est moins facilement oxydé ou sulfuré, et que sa surface se ternit moins vite.

La couleur propre de l'argent est jaune, et c'est à cause de son grand pouvoir réfléchissant qu'il paraît d'un blanc éclatant. A l'état très divisé, tel qu'on l'obtient par réduction de son chlorure, il forme une poudre d'un gris clair; mais cette poudre devient blanche et prend l'éclat métallique ordinaire sous le brunissoir.

L'argent peut prendre un très beau poli, quoique à un degré un peu moindre cependant que son alliage avec le cuivre. On obtient ordinairement le poli des lames d'argent au moyen du colcothar très fin, ou mieux encore, d'après Vogel, en se servant de l'oxyde de fer obtenu en calcinant l'oxalate de fer.

L'argent disposé en couche très mince à la surface d'une lame de verre, par des moyens chimiques, présente par transmission une couleur bleue.

L'argent en fusion est blanc bleuâtre, miroitant à reflets jaunes dans l'obscurité. D'après Christomanos, ses vapeurs sont bleues, tirant sur le violet clair; d'après Debray et Hautefeuille, elles sont plutôt vertes.

3° DENSITÉ.

On adopte ordinairement, pour la densité de l'argent pur, le nombre 10,5. La détermination de cette densité a fourni, aux divers observateurs qui l'ont

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 764 (1887).

entreprise, des nombres un peu différents, oscillant au-dessus et au-dessous de cette valeur. Voici les principaux résultats obtenus :

10,4282 (Karsten), 10,474 à 10,510 (Brisson), 10,481 (Fahrenheit), 10,53 à 10,57 (G. Rose), 10,424 à 10,511 (Holzmann), 10,50 (Musschenbrœk). G. Rose a obtenu, comme moyenne de 32 mesures, 10,59 (de 10,56 à 10,62), et Christomanos, 10,575. L'écrouissage et le martelage augmentent un peu la densité.

La densité de l'argent est notablement supérieure à celles de l'étain (7,3), du cuivre (8,9), du bismuth (9,8), et un peu inférieure à celle du plomb (11,4). Cette circonstance permet d'obtenir, avec ces derniers métaux, des alliages blancs qui ont la même densité que les alliages des monnaies et dans lesquels il n'y a pas d'argent.

4° DURETÉ.

L'argent pur est plus dur que l'or et moins dur que le cuivre. Les duretés de ces trois métaux sont proportionnelles aux nombres 5,4 et 7. Ces nombres n'expriment pas les duretés de l'échelle des minéralogistes, car la dureté de l'argent est comprise entre 2,5 et 3 de l'échelle de Mohs. C'est précisément pour augmenter la dureté de l'argent et diminuer l'usure de ce métal que, pour la fabrication des monnaies, médailles et bijoux, on l'allie à un peu de cuivre. Avec 1/10 de cuivre, la dureté devient égale à celle de l'or pur ; cet alliage est presque aussi blanc que l'argent pur, et peut même prendre un plus beau poli. L'alliage d'argent à 1/10 de cuivre paraît être moins dur que l'alliage d'or à 1/10 du cuivre; une pièce de 5 francs en argent est rayée par une pièce d'or.

5° MALLÉABILITÉ ET DUCTILITÉ.

L'argent occupe le second rang sous le rapport de la ductilité et de la malléabilité, et vient immédiatement après l'or. Avec $0^{gr},050$ d'argent, on a pu tirer un fil long de 130 mètres, et les feuilles d'argent obtenues par le martelage peuvent avoir une épaisseur de 3/1000 de millimètre ; les lames d'or peuvent être trente fois plus minces, soit 1/10000 de millimètre.

6° TÉNACITÉ.

D'après de Sickingen, un fil d'argent de 1/4 de millimètre de diamètre peut porter un poids de $10^{kg},341$ avant de se rompre.

Dans les expériences de Baudrimont (1), un fil d'argent pur, dont le diamètre à + 16 degrés était de $0^{mm},39825$ (section de $0^{mm},12456$), s'est rompu sous les charges suivantes :

A 0 degrés.	A + 100 degrés.	A + 200 degrés.
3528 grammes.	2898 grammes.	2314 grammes.

(1) *C. R.*, t. XXXI, p. 115.

En rapportant ces nombres à 1 millimètre carré de section, on trouve, pour ces trois températures :

28324 grammes. 23266 grammes. 18577 grammes.

tandis qu'un fil de fer de même diamètre a donné :

205405 grammes. 191725 grammes. 220270 grammes.

Wertheim (1), dans des expériences analogues, a obtenu les nombres suivants rapportés à 1 millimètre carré de section :

	Entre 15 et 20 degrés.	A 100 degrés.	A 200 degrés.
Argent étiré.......	29600 grammes.	»	»
— recuit......	16400 —	14000 grammes.	14000 grammes.

D'où il résulte que les fils recuits sont beaucoup moins résistants que les fils d'argent étirés et non recuits. Ce fait est assez général.

7° CHALEUR SPÉCIFIQUE.

D'après Dulong et Petit, la chaleur spécifique de l'argent est :

0,0557 de 0° à 100°, et 0,0611 de 0° à 300°

D'après Regnault, elle est de 0,05701 de 0 à 100 degrés pour 1 gramme. La chaleur spécifique moléculaire ($Ag^2 = 216^g$) est donc 12,312.

8° DILATABILITÉ.

Le coefficient de dilatation linéaire de l'argent est voisin de 0,00002 pour 1 degré, de 0 à 100 degrés. Divers observateurs ont obtenu : 0,000020826 (Troughton), 0,0000190974 (Lavoisier et Laplace), 0,00001943 (Matthiessen), 0,00001921 pour l'argent fondu (Fizeau). La dilatatation totale de 0 à 100 degrés d'un fil d'argent est donc de 0,002 environ, soit 1/500 de la longueur totale.

D'après Roberts (2), le coefficient moyen de dilatation linéaire, entre 0 degré et la température de fusion (vers 1000 degrés) est 0,00003721 pour 1 degré. Le coefficient de dilatation cubique est 0,00011164. Ce dernier est le même dans toutes les directions, les cristaux étant réguliers.

(1) *Ann. phys. chim.* (3), t. XII, p. 440.
(2) *Proc. of the royal Soc.* (1875), t. XXIII, p. 494.

9° FUSIBILITÉ.

Le point de fusion de l'argent est certainement voisin de 1000 degrés, mais on ne le connaît pas encore avec certitude, la mesure de ces températures élevées manquant toujours de précision. Pouillet donne 1000 degrés; Guyton de Morveau, 1033°,7; Prinsep, 999 degrés: Becquerel, 960 degrés. Enfin, Violle a déduit d'expériences qui paraissent plus exactes, 954 degrés. Il faut donc porter l'argent au rouge-cerise clair pour le faire fondre. Mais il est nécessaire de l'entourer complètement d'une atmosphère portée à cette température on ne peut le faire fondre au foyer d'un miroir à l'aide duquel on pourrait cependant faire fondre du platine, à cause de son grand pouvoir rayonnant. L'argent fondu est blanc bleuâtre.

Violle (1) a fait voir que, pendant tout le temps que dure la solidification de l'argent fondu, la radiation reste constante.

10° VOLATILITÉ.

L'argent parfaitement pur peut être maintenu à une température notablement supérieure à celle de sa fusion pendant assez longtemps, sans perdre de poids, comme l'a établi Roswag (2). Aussi, ne doit-on pas craindre d'en perdre pendant l'opération de la coupellation. Cependant, lorsque l'argent est mélangé avec d'autres métaux plus volatils, tels que le plomb, le zinc, le mercure, des vapeurs d'argent peuvent être entraînées en même temps que celles de ces autres métaux. C'est ainsi qu'on explique sa sublimation partielle dans les fourneaux où on le fond en lingot avant qu'il soit complètement purifié.

Le point d'ébullition de l'argent n'est pas exactement connu, mais il est certainement bien supérieur à 1000 degrés. Il entre en ébullition lorsqu'on le soumet à la température énorme de l'arc voltaïque ou du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Dans ces conditions, il bout et se volatilise rapidement, en produisant des vapeurs verdâtres. L'action d'un courant gazeux rend cette volatilisation plus rapide.

Stas a pu distiller, en quinze minutes, 50 grammes d'argent pur au moyen du chalumeau oxyhydrique dans un appareil distillatoire en chaux.

Christomanos a répété cette expérience; l'appareil qu'il emploie est formé de deux plaques de chaux de 16 centimètres de longueur sur 7 centimètres de largeur et 3 centimètres d'épaisseur. Ces plaques s'adaptent exactement l'une sur l'autre. La plaque inférieure porte une cavité pour recevoir l'argent; l'oxygène et l'hydrogène arrivent dans cette cavité par deux rigoles divergentes; une troisième rigole reçoit l'argent. Ce métal distillé a une densité de 10,575.

Lorsqu'on emploie un alliage d'argent et de cuivre, l'argent qui distille retient un peu de cuivre, et le cuivre qui reste n'abandonne pas la totalité de l'argent.

(1) *C. R.*, t. XCVI, p. 1033.
(2) *Encyclopédie chimique*, MÉTALLURGIE DE L'ARGENT, p. 14, et suiv.

11° CHALEUR LATENTE DE FUSION.

Person (1) l'a déterminée, en employant de l'argent de coupelle, par le procédé ordinaire. Le nombre obtenu est — 21^{Cal},07 pour 1 gramme, soit — 2^{Cal},275 pour l'équivalent (108 grammes). Pionchon (2) a trouvé, dans des déterminations plus récentes, le nombre — 24^{Cal},72 pour 1 gramme, soit — 2^{Cal},67 pour l'équivalent en grammes.

12° CONDUCTIBILITÉ POUR LA CHALEUR ET L'ÉLECTRICITÉ.

L'argent est très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Pour la chaleur, la conductibilité de l'or étant 1000, celle de l'argent est 973, presque égale ; elle est un peu supérieure à celle du cuivre (1007,4 au lieu de 1000).

Pour l'électricité, la conductibilité du cuivre étant 1000, celle de l'argent est 1009,5 (Wiedemann et Franz) ou 915 (Becquerel).

Cette dernière propriété varie un peu, suivant que le fil d'argent a été simplement étiré ou recuit. La conductibilité électrique d'un fil non recuit étant 1000, celle d'un fil recuit devient 1070 (Becquerel), 1088 (Siemens), ou 1100 (Matthiessen).

13° AUTRES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Signalons encore quelques autres propriétés physiques moins importantes :

L'argent parfaitement poli réfléchit la chaleur et la lumière avec une grande intensité ; nous avons déjà indiqué que son pouvoir rayonnant est considérable dans cet état.

Lorsqu'il n'est pas poli, son pouvoir absorbant est 12, comme pour l'or, celui du noir de fumée étant 100. Son pouvoir réflecteur est alors de 88. On sait que c'est grâce à cette propriété qu'un vase en argent retient la chaleur d'un liquide plus longtemps que beaucoup d'autres, caractère qui est souvent utilisé.

L'argent est très sonore ; le son particulier de ce métal permet de le distinguer aisément des autres ; on le désigne sous le nom de *son argentin*.

Fournet (3) a montré que l'argent pulvérulent pouvait se souder et former une masse compacte en s'agglomérant, lorsqu'on le chauffe à une température bien inférieure à celle de la fusion, et qu'on le soumet au martelage à plusieurs reprises.

Chenot (4) a encore signalé une propriété plus extraordinaire de l'argent en

(1) *Ann. chim. phys.* (3), t. XXIV, p. 275.
(2) *Ann. chim. phys.* (6), t. XI, p. 100 (1887).
(3) *Ann. chim. phys.* (2), t. LXXV, p. 435.
(4) *C. R.*, t. XL, p. 969 et 1230.

éponge. 3 grammes environ de ce métal, comprimés à près de 300 atmosphères auraient produit une détonation très violente, analogue à celle des fulminates. Ce fait n'a d'ailleurs jamais été confirmé.

14° ABSORPTION DE L'OXYGÈNE PAR L'ARGENT.

Nous plaçons ici l'étude de cette propriété très curieuse de l'argent, car elle est intermédiaire entre les propriétés physiques et les propriétés chimiques de ce métal.

C'est une observation aussi vieille que la pratique même de la coupellation qui a appelé l'attention des métallurgistes d'abord, puis des chimistes, sur la faculté que possède l'argent fondu, en présence de l'oxygène, d'absorber une certaine quantité de ce gaz. Lorsqu'en effet l'argent fondu a cédé à la coupelle la totalité du cuivre qu'il retenait, et qu'on le laisse refroidir lentement, on constate presque toujours qu'au moment où le bouton se solidifie complètement, il se produit à la surface une sorte d'ébullition accompagnée d'un dégagement d'oxygène et, après refroidissement, on trouve que cette surface est couverte de petites végétations d'argent. Le métal, à l'instant où le gaz s'est dégagé, a été projeté violemment, et quelques gouttelettes d'argent peuvent même se répandre au dehors. C'est le phénomène bien connu du *rochage;* les essayeurs disent alors que le bouton d'argent *roche*, *végète* ou *s'écarte*. Il est évident que le rochage doit être soigneusement évité dans les essais d'argent à la coupelle, une petite quantité d'argent pouvant alors être perdue. En traitant des essais d'argent, nous verrons comment, par un refroidissement lent, on peut arriver à obtenir des boutons d'argent qui ne rochent point. Nous nous occupons seulement ici du phénomène en lui-même; son intérêt théorique est considérable.

Un essayeur de la Monnaie de Londres, Samuel Lucas, dans une lettre adressée à Dalton (1), en 1819, appela le premier l'attention sur ce phénomène.

D'après Lucas, « si on expose une grande quantité d'argent fondu à un courant de gaz oxygène ou d'air atmosphérique, et qu'ensuite on laisse ce métal se refroidir graduellement, sa surface se solidifie d'abord, ensuite elle se fendille; une vapeur élastique s'échappe en grande quantité par toutes ces ouvertures, et pousse devant elle une portion du métal fondu qui se solidifie aussi et forme des protubérances. Cette ébullition dure un quart d'heure, une demi-heure ou même davantage, suivant que l'on opère sur des quantités plus ou moins considérables de métal, et suivant que le refroidissement a lieu plus ou moins vite. »

En 1830 (2), Gay-Lussac reproduisait cette expérience en maintenant l'argent fondu dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz oxygène. A un certain moment, on arrêtait le courant du gaz et on laissait refroidir. Au moment de la solidification, il se dégageait une quantité considérable de gaz oxygène.

Gay-Lussac rapproche ce phénomène de l'absorption du phosphore par

(1) *Ann. chim. phys.* (2), t. XII, p. 402.
(2) *Ann. chim. phys.* (2), t. XLV, p. 221

l'argent; Pelletier avait, en effet, montré antérieurement que l'argent en fusion absorbe une quantité de phosphore double de celle qu'il retient au moment où il se solidifie (1). Le même savant indique encore que l'argent pur peut seul absorber de l'oxygène; la présence de quelques centièmes de cuivre suffit pour rendre ce phénomène impossible; il en est de même des traces de plomb ou d'or (2). Lucas et Gay-Lussac désignaient cette absorption sous le nom *d'oxydation* de l'argent, mais il est certain qu'ils n'entendent pas dire que l'oxygène dissous dans l'argent fondu est à l'état d'oxyde d'argent; il s'agit d'une simple dissolution.

D'après Gay-Lussac, l'argent fondu peut laisser dégager 22 fois son volume d'oxygène en se solidifiant.

Ce phénomène ne se présente pas seulement avec l'argent et l'oxygène ou l'argent et le phosphore; on l'observe également avec la litharge et l'oxygène. La litharge fondue en présence de l'air absorbe aussi beaucoup d'oxygène, qu'elle abandonne brusquement au moment où elle se solidifie. On signale également l'absorption de l'acide sulfureux gazeux par l'argent. Quant à l'absorption de l'hydrogène par le palladium, le sodium et d'autres métaux, elle est due à de véritables combinaisons; ce ne sont plus des phénomènes purement physiques. On peut enfin rapprocher de ces faits les résultats des expériences de Dumas qui, en chauffant au rouge l'aluminium et le magnésium, a constaté que ces métaux dégageaient un peu plus de leur volume d'hydrogène (3).

D'après les recherches de Levol (4), le phénomène du rochage est bien dû à l'absorption de l'oxygène à une température supérieure à celle de la fusion du métal, et à son départ brusque au moment où l'argent reprend l'état solide.

Mais, d'après ce savant, il n'est pas exact de dire qu'une petite quantité d'or empêche le bouton d'argent de rocher; il est nécessaire que la proportion de l'or contenu atteigne à peu près la moitié en poids de l'argent. Dans tous les autres cas, c'est-à-dire lorsque l'argent domine, le bouton roche, et l'on constate en outre que la partie éjectée est toujours beaucoup moins riche en or que la portion d'alliage restante. Au contraire, la présence de quelques millièmes de cuivre suffit pour s'opposer à la manifestation du phénomène du rochage.

On peut se demander si l'oxygène, occlus au moment de la fusion, se dégage complètement lorsque l'argent prend l'état solide, et si, dans le lingot de métal, il n'en reste pas encore des traces. L'intérêt de cette question est assez considérable au point de vue théorique, parce que la détermination de l'équivalent de l'argent a une importance fondamentale en chimie, et que, si le métal solide retient un peu d'oxygène occlus et en retient des quantités variables, ce phénomène peut modifier les résultats et empêcher qu'ils aient toute la concordance désirable.

C'est précisément en comparant les données obtenues par Berzélius, Marignac, Stas, Gay-Lussac et H. Rose, dans leurs recherches sur l'équivalent de l'argent, et en constatant entre ces données des variations inexplicables, que

(1) Voy. plus loin : *Phosphure d'argent*.
(2) Voy. aussi Chevillot, *Ann. chim. phys.* (2), t. XIII, p. 299.
(3) *J. pharm. chim.* (5), t. II, p. 11.
(4) *Ann. chim. phys.* (3), t. XV, p. 60.

Dumas eut l'idée de soumettre cette question à l'expérience. Ses recherches sur ce sujet constituent le dernier travail de notre grand chimiste (1).

De l'argent grenaillé, parfaitement pur, puis refondu avec un peu de borax et de nitre était, après complet refroidissement, placé dans un ballon de porcelaine vernie que l'on faisait communiquer avec une trompe de Sprengel.

Le ballon étant chauffé entre 400 et 500 degrés, il s'est dégagé un gaz qui a continué à se rendre dans des éprouvettes sur le mercure, la température ne dépassant pas le rouge sombre. Lorsque le dégagement du gaz eut cessé, on enleva tout le gaz contenu dans l'appareil, et on chauffa davantage pour faire fondre l'argent (vers 1000 degrés). Aucun nouveau dégagement de gaz ne se manifesta.

Le gaz dégagé était de l'oxygène pur; son volume était de 57 centimètres cubes à 0 degré, et 760 millimètres de pression, pour 1 kilogramme d'argent. Ces nombres correspondent à peu près à 2 volumes d'oxygène pour 3 volumes d'argent.

On peut d'ailleurs augmenter notablement le volume de gaz occlus en ayant soin de soumettre l'argent, pendant sa fusion, à une atmosphère très oxydante, par exemple en projetant à sa surface, de temps en temps, un peu de nitre. On a obtenu ainsi, dans une expérience, 158 centimètres cubes d'oxygène pour 1 kilogramme d'argent, soit environ 5 volumes pour 3 volumes d'argent, et même, dans une autre, 174 centimètres cubes, ce qui correspond à peu près à 2 volumes de gaz pour 1 volume de métal.

De ces expériences, on peut conclure :

1° Que l'argent absorbe pendant sa fusion, en présence de l'oxygène, environ 24 fois son volume de ce gaz;

2° Qu'au moment où il se solidifie, il se dégage brusquement à peu près 22 volumes d'oxygène;

3° Que le métal solide ainsi obtenu ne perd plus d'oxygène dans le vide à froid;

4° Qu'il en perd encore, très lentement, de 1 à 2 volumes, lorsqu'on le chauffe entre 400 et 600 degrés;

5° Qu'à partir du rouge-cerise, ce dernier dégagement s'arrête.

Lorsque nous nous occuperons de la détermination de l'équivalent de l'argent, nous aurons à examiner quelles conséquences ces expériences peuvent avoir à ce point de vue. Nous signalons seulement ici le phénomène de l'occlusion.

Nous pourrons encore citer, parmi les propriétés physiques de l'argent, celle qu'il possède de produire ce que l'on désigne sous les noms de *fulguration*, de *coruscation* ou d'*éclair*, à la fin des coupellations. A ce moment, le bouton d'argent contenu dans la coupelle prend instantanément un éclat singulier qui annonce la fin de l'essai. Cependant, on remarque que l'argent tout à fait exempt de cuivre ne produit jamais d'éclair et, d'après les recherches de Levol (2), ce phénomène serait dû à la présence de l'oxyde de cuivre dans la

(1) *J. pharm. chim.* (4), t. 27, p. 161.
(2) *Ann. chim. phys.* (3), t. XV, p. 58.

coupelle. On ne peut donc pas l'attribuer à une propriété spéciale de l'argent. D'ailleurs, nous aurons l'occasion d'en faire une étude plus complète lorsque nous décrirons les détails des essais d'argent

II. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ARGENT.

C'est en étudiant chacun des composés que l'argent forme avec les autres corps simples, que nous arriverons à connaître toutes les propriétés chimiques de l'argent. Nous donnerons seulement ici un résumé de ces caractères.

Dans la classification de Thénard, modifiée par Regnault, l'argent est placé parmi les métaux *précieux* ou *nobles*, à côté de l'or, du platine, de l'iridium, ces quatre corps simples ayant la propriété commune de ne s'oxyder dans l'air sec à aucune température et de former des oxydes réductibles par la chaleur seule (1).

On doit cependant faire immédiatement quelques réserves au sujet de l'inoxydabilité de l'argent en présence de l'air. En effet, lorsqu'on décharge une forte batterie électrique entre deux feuilles d'argent très minces, des vapeurs se condensent sous la forme d'une poudre brune qui contient de l'oxyde d'argent. De même, d'après Vauquelin (2), lorsqu'on place de l'argent sur un charbon rouge et qu'on dirige sur le métal un courant d'oxygène, l'argent brûle avec une flamme dont la base est jaune, le milieu pourpre et le sommet bleu; les fumées qui se dégagent sont formées d'oxyde d'argent. Sainte-Claire-Deville et Debray ont encore fait voir qu'il se produit une grande quantité d'oxyde d'argent lorsqu'on soumet l'argent à la température énorme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Cette température ne doit pas être inférieure à 2500 degrés. On peut donc admettre qu'aux températures auxquelles on soumet habituellement les métaux l'argent est inaltérable à l'air, c'est-à-dire vers 1000 à 1500 degrés au maximum.

Cependant, on connaît quelques résultats qui paraissent contraires à cette affirmation. Ainsi, Proust a pu obtenir de l'oxyde d'argent en chauffant le métal au moyen du dard d'un chalumeau à bouche qui donne une température bien inférieure à celle du chalumeau oxyhydrique. De même, on a trouvé de l'oxyde d'argent dans les fumées de condensation des fours à manche où l'on traite le plomb argentifère.

Roswag, dans son article de la *Métallurgie de l'argent* (3), traite cette question de l'oxydation de l'argent spécialement au point de vue métallurgique et arrive aux conclusions suivantes :

1° L'argent chauffé au-dessous de la température de 1000 degrés, qui est peu supérieure à celle de sa fusion, ne s'oxyde pas à l'air ni même en présence d'un excès d'oxygène presque pur;

(1) L'argent pur jaunit un peu à l'air, mais on attribue ce changement à une sulfuration superficielle.

(2) Berzélius, *Traité de chimie* (1846), t. II, p. 476.

(3) *Encyclopédie chimique*, p. 18 et suiv

2° Si la température devient notablement plus élevée, une portion de l'argent peut se volatiliser et ses vapeurs s'oxydent alors en présence de l'air; mais ces conditions sont exceptionnelles dans les opérations ordinaires de la coupellation;

3° L'argent n'est pas volatil avant sa fusion, ni même jusque vers 1100 degrés, température qui est rarement dépassée;

4° L'argent mélangé à d'autres métaux (plomb, zinc, etc.) plus volatils que lui peut être volatilisé *par entraînement* en très petite quantité, à une température inférieure à 1100 degrés, et même au-dessous de la température de fusion de l'argent pur.

Nous avons indiqué plus haut la propriété curieuse que possède l'argent pur d'absorber, pendant sa fusion en présence de l'air, une faible quantité d'oxygène qu'il abandonne en grande partie au moment de la solidification, mais dont il retient cependant quelques traces, même à la température ordinaire. Nous avons admis que c'était une simple dissolution et considéré cette propriété comme purement physique.

Quoi qu'il en soit, il est certainement très remarquable de rencontrer un métal dont l'oxyde se décompose complètement en argent et oxygène à une température relativement basse et qui, à partir de 1000 degrés, retrouve une très grande affinité pour l'oxygène. Quelques auteurs (1) proposent de considérer l'oxyde d'argent comme ayant une stabilité thermiquement périodique, et se demandent même si l'absorption de l'oxygène à la température de la fusion du métal ne correspond pas à la formation d'une certaine dose d'oxyde qui resterait mélangé à l'argent et se décomposerait ensuite au-dessous de 1000 degrés.

L'argent, qui paraît avoir très peu d'affinité pour l'oxygène à la température ordinaire, s'oxyde cependant très rapidement en présence de certains composés très oxydants, c'est-à-dire dans lesquels l'oxygène est fixé avec peu d'énergie. On cite notamment l'acide azotique, qui transforme immédiatement l'argent en azotate d'oxyde d'argent. Mais il convient de remarquer que cette réaction s'explique surtout ici par la chaleur considérable qui se dégage dans l'union de l'oxyde avec l'acide azotique en excès. On peut alors isoler l'oxyde de sa combinaison en traitant la dissolution de l'azotate par une base alcaline qui dégage plus de chaleur que l'oxyde d'argent pour former un azotate.

On explique de la même manière l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'argent.

D'autres corps oxydants, tels que le nitrate ou le chlorate de potasse, dont les produits de décomposition ne pourraient pas s'unir à l'oxyde d'argent formé, ne provoquent pas l'oxydation du métal. Le plomb argentifère peut ainsi être fondu dans un mouffle avec du nitre; le plomb s'oxyde complètement, tandis que l'argent reste inaltéré.

La vapeur d'eau est décomposée en petite quantité par l'argent fondu; il se dégage alors de l'hydrogène, tandis que l'oxygène correspondant reste en dissolution dans l'argent. Ce phénomène, signalé pour la première fois par Regnault, rentre dans les cas de dissociation de l'eau étudiés par Sainte-Claire-Deville.

(1) Schutzenberger, *Traite de chimie générale*, t. I, p. 696.

Dans ces conditions, l'eau étant dissociée, ce n'est pas la vapeur d'eau, mais un mélange de ce corps avec un peu d'hydrogène et d'oxygène qui agit sur l'argent fondu, et celui-ci absorbe ce dernier gaz comme il l'absorberait s'il était seul.

L'ozone humide, même très dilué, oxyde l'argent et le transforme en oxyde d'argent noir. C'est même une des réactions les plus sensibles de l'ozone. Peut-être se forme-t-il du peroxyde d'argent.

D'après Berthier, l'argent en poudre s'oxyde lorsqu'on le chauffe en présence du minium, de l'oxyde de cuivre (CuO), du bioxyde de manganèse, du sulfate et du nitrate de cuivre, du sulfate et du nitrate de plomb, de l'acide arsénieux.

L'argent ne se combine ni avec l'azote ni avec l'hydrogène, mais il donne directement des combinaisons avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic ; avec les trois premiers, la réaction a même lieu à froid.

L'argent est sans action sur le sulfure de carbone à l'obscurité ; à la lumière il donne un peu de sulfure d'argent.

Les alcalis caustiques et leurs carbonates sont sans action sur l'argent; on met souvent à profit cette inaltérabilité de l'argent dans les laboratoires, où l'on emploie des vases d'argent pour obtenir la fusion des alcalis.

Lorsqu'on chauffe l'argent précipité et divisé avec un excès d'acide chlorhydrique, on obtient un dégagement d'hydrogène et une formation de chlorure d'argent ; cependant l'action est très lente. Même à froid elle se produit peu à peu et, en ajoutant beaucoup d'eau à l'acide, il se produit un trouble de chlorure. L'eau régale donne une réaction plus rapide.

Les acides bromhydrique et iodhydrique fournissent un dégagement sensible d'hydrogène et des cristaux de bromure et d'iodure identiques aux cristaux naturels. L'acide fluorhydrique est sans action.

L'acide azotique donne même à froid et en dissolution étendue du bioxyde d'azote et du nitrate d'argent. L'acide sulfurique concentré et chaud fournit du sulfate d'argent et de l'acide sulfureux ; en dissolution étendue il ne réagit pas, même à chaud.

L'acide chromique aqueux donne, avec l'argent divisé, du chromate d'argent.

L'hydrogène sulfuré noircit immédiatement l'argent en présence de l'humidité et forme du sulfure d'argent. Cette réaction est très sensible ; on sait que les vases d'argent dont la surface a été polie se ternissent immédiatement et deviennent bruns ou noirs sous l'influence de traces de ce gaz. Les sulfures alcalins agissent de la même manière. Ces objets peuvent reprendre leur éclat primitif lorsqu'on traite leur surface par une lessive de potasse ou une dissolution de permanganate de potasse.

Le sel marin en fusion attaque l'argent en donnant un peu de chlorure d'argent. Au contact de l'air, l'eau salée dissout une certaine quantité de métal à l'état de chlorure, en devenant elle-même alcaline. Il en est de même du sel ammoniac et du chlorure de potassium.

L'argent divisé se dissout à chaud dans le sulfate de sesquioxyde de fer ; mais par refroidisssment, le sulfate d'argent formé se décompose en régénérant le sel primitif. Le métal se dépose alors en formant une poudre cristalline très fine.

L'argent s'allie avec un grand nombre de métaux et forme avec la plupart de ces corps des alliages dont un grand nombre sont de véritables combinaisons, et dont plusieurs sont utilisées dans l'industrie. Les alliages d'argent et d'or, d'argent et de mercure, d'argent et de cuivre sont les plus importants. Il suffit, dans la plupart des cas, d'ajouter l'argent à l'autre métal en fusion. Les amalgames se forment dès la température ordinaire. Presque tous ces caractères font ranger l'argent dans la famille des métaux précieux, à côté du mercure et de l'or; cependant, nous verrons plus loin que d'autres considérations ont déterminé beaucoup de chimistes à le placer à côté des métaux alcalins; son oxyde, notamment, se comporte presque comme un alcali.

La plupart de ces réactions seront reprises dans les chapitres suivants, lorsque nous étudierons en détail les principaux composés auxquels elles donnent naissance. Pour terminer cette revue d'ensemble des caractères chimiques de l'argent, nous résumerons ici les données thermiques que nous possédons sur les principaux composés binaires de l'argent (1) :

	Cal.
Ag sol. + O gaz. = AgO sol..........	+ 3,5
Ag^2 sol. + O^3 gaz. = Ag^2O^3 sol........	+ 10,5
Ag sol. + Cl gaz. = AgCl sol.........	+ 29,5
Ag sol. + Br gaz. = AgBr sol. amorphe.	+ 24,7 à + 27,7
Ag sol. + Br gaz. = AgBr cristallisé...	+ 27,7
Ag sol. + I gaz. = AgI amorphe.......	+ 14,1 à + 19,7
Ag sol. + I gaz. = AgI cristallisé......	+ 19,7
Ag sol. + S sol. = AgS sol............	+ 1,5
Ag sol. + Se sol. = AgSe amorphe....	+ 1,2
Ag sol. + Se sol. = AgSe cristallisé..	+ 2,6
Ag sol. + Cy gaz. = AgCy sol.........	+ 3,6

III. — ÉQUIVALENT DE L'ARGENT.

L'équivalent de l'argent a été déterminé par plusieurs savants, notamment Berzélius, Marignac, Maumené, Pelouze et Stas. La moyenne des nombres obtenus par Stas est 107,926, mais dans la pratique on prend habituellement 108, ce qui entraîne une erreur en plus de 1/1500 environ.

On a déterminé l'équivalent de l'argent en transformant, d'une part, le chlorure de potassium en chlorure d'argent, et, d'autre part, l'argent en chlorure. Voici d'ailleurs la série des opérations :

1° On part du chlorate de potasse, sel bien cristallisé et que l'on peut avoir tout à fait pur. Un poids connu de ce sel donne un certain poids de chlorure de potassium par la calcination. Si donc on admet que le chlorure de potassium contient 1 équivalent de chlore et 1 de potassium et que le chlorate de potasse

(1) Ces nombres sont empruntés aux tableaux de thermochimie publiés par Berthelot dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* (1888). Ils sont rapportés à l'équivalent en grammes pour chaque composé, et exprimés en grandes calories, *Cal.*

contient 1 équivalent de chlorure de potassium et 6 d'oxygène; si, en outre, on prend pour l'équivalent de l'oxygène 8, et que l'expérience donne, pour 100 parties de chlorate de potasse, 39,154 parties d'oxygène et 60,846 parties de chlorure de potassium, on posera la proportion :

$$\frac{60,846}{39,154} = \frac{x}{6 \times 8},$$

d'où $x = 74,592$; c'est l'équivalent du chlorure de potassium;

2° On transforme ensuite un poids connu de chlorure de potassium en chlorure d'argent par précipitation au moyen d'un excès de nitrate d'argent. On trouve, par exemple, que $17^{gr},034$ de chlorure de potassium ont fourni $32^{gr},761$ de chlorure d'argent. D'où l'on déduit :

$$\frac{17,034}{32,761} = \frac{74,592}{y},$$

et $y = 143,433$; c'est l'équivalent du chlorure d'argent;

3° Enfin, on cherche combien un poids connu d'argent, préalablement dissous dans l'acide azotique, exige de chlorure de potassium pour être exactement précipité. On a trouvé ainsi que $22^{gr},032$ d'argent tout à fait pur exigent $15^{gr},216$ de chlorure de potassium. D'où l'on tire :

$$\frac{15,216}{22,032} = \frac{74,592}{z},$$

d'où $z = 107,926$; c'est l'équivalent de l'argent (1).

Il est évident que l'on peut encore conclure de ces données :

Équivalent du chlore.........	$= 143,433 - 107,926 = 35,507$
Équivalent du potassium......	$= 74,592 - 35,507 = 39,085$

mais on doit remarquer que ces calculs sont basés sur des conventions fondamentales qui sont tout à fait arbitraires. Si, par exemple, on avait admis que le chlorure d'argent est formé de 1 équivalent d'argent uni à 2 équivalents de chlore, ou que le chlorate de potasse contient 1 équivalent de chlorure de potassium uni à 4 ou à 8 équivalents d'oxygène, les rapports entre les 3 nombres x, y et z resteraient invariables, parce que ces rapports ne dépendent que de l'expérience, mais la valeur absolue de ces nombres serait modifiée. Il faut d'ailleurs remarquer que la convention qui consiste à supposer dans le chlorure de potassium ou d'argent 1 équivalent de métal pour 1 de chlore est la plus simple et la plus naturelle, et que l'on doit supposer dans le chlorate de potasse 6 équivalents d'oxygène pour 1 de chlorure de potassium, si l'on veut conserver aux oxydes métalliques des formules simples.

Ces nombres servent de base à la détermination de l'équivalent d'un grand nombre d'autres corps simples ou composés.

(1) Quelques auteurs admettent, d'après des déterminations plus récentes, le nombre 107,66.

CHAPITRE VII

ALLIAGES D'ARGENT

L'argent peut former des alliages avec la plupart des autres métaux; la combinaison se fait presque toujours par fusion directe des deux métaux pris en proportions convenables; l'alliage qui en résulte a souvent des propriétés intermédiaires, mais, dans beaucoup de cas, il en acquiert de nouvelles (dureté, éclat, densité, etc.).

Un très grand nombre de ces alliages sont employés dans l'industrie pour la fabrication des bijoux, monnaies ou médailles; ce sont principalement les alliages d'argent et d'or, d'argent et de cuivre; d'autres, tels que les amalgames et les alliages de plomb et de zinc, ont une grande importance dans l'industrie métallurgique de l'argent.

Nous étudierons successivement les alliages d'argent dans l'ordre suivant :

I. Amalgames;
II. Argent et cuivre;
III. Argent et zinc;
IV. Argent et plomb;
V. Argent et or;
VI. Autres alliages d'argent.

I. — AMALGAMES.

Les amalgames d'argent constituent un des plus précieux minerais de ce métal; malheureusement, on les trouve très rarement. Nous avons décrit la plupart des amalgames d'argent naturel, qui sont :

$AgHg^3$.
$AgHg^2$.
Ag^3Hg^4.
Ag^5Hg^3.
Ag^7Hg^2.
Ag^6Hg.
$Ag^{18}Hg$.

Un grand nombre de ces composés ont été reproduits artificiellement, mais il est certain que plusieurs sont des mélanges et que, pour les autres, il est très

difficile de décider si l'on se trouve réellement en présence de composés définis, l'argent ayant la propriété de se dissoudre en proportions quelconques dans le mercure jusqu'à la limite indiquée par la formule $AgHg^3$, et de fournir des corps cristallisés en cubes ou en formes dérivées du cube dont la richesse en argent est très variable.

La propriété que possède le mercure de dissoudre, même à froid et presque en toutes proportions, les métaux précieux tels que l'or et l'argent sans que son aspect soit beaucoup modifié, et d'abandonner ensuite ces métaux par évaporation, était exploitée autrefois (1) par les *souffleurs*, qui se faisaient donner de grosses sommes d'argent pour la découverte de la fameuse *pierre philosophale*, dont ils prétendaient posséder le secret.

« Ces imposteurs, dit Shaw, ont coutume de feindre une circonstance où ils ont besoin d'employer du mercure dans leur procédé; mais ils y ont auparavant dissous ou fait dissoudre directement une certaine quantité d'or ou d'argent, qui ne s'évapore point comme le mercure, à quelque degré de feu qu'on l'expose, et font croire ainsi aux spéculateurs crédules qu'ils n'emploient que les métaux les plus vils pour cette sublime opération; les exemples de cette supercherie ne sont que trop communs et font grand tort à l'alchimie. » *Leçons de chimie de Shaw*, p. 116 (1759).

Aujourd'hui que tous ces mirages ont disparu, on peut dire encore que la propriété que possède le mercure de dissoudre l'argent sert à faire de l'argent, ou du moins à l'isoler. Nous avons vu que le traitement des minerais d'argent par l'amalgamation est une des opérations les plus importantes de la métallurgie de ce métal.

Les alchimistes connaissaient aussi un amalgame d'argent solide et cristallisé qu'ils désignaient et qu'on appelle encore aujourd'hui l'*arbre de Diane*. On le prépare en introduisant dans une solution de 3 parties de nitrate d'argent une solution saturée de 2 parties de nitrate de mercure et un amalgame formé de 7 parties de mercure pour 1 d'argent. Ce dernier se prépare très rapidement par la dissolution de l'argent en feuille ou en poudre dans du mercure. Au bout d'un ou deux jours, on trouve dans la liqueur une multitude de cristaux métalliques, brillants, de plusieurs centimètres de longueur, qui s'étendent, sous forme de ramifications, jusqu'à la surface du liquide, en simulant une sorte de végétation.

On peut même obtenir cet amalgame en introduisant une goutte de mercure au fond d'un verre contenant une dissolution concentrée de nitrate d'argent; mais la formation des cristaux est alors un peu plus lente et ils sont moins abondants.

La formule de ce corps est $AgHg^2$.

E. Dumas (2) a fait connaître un amalgame $AgHg^3$, qui s'était produit accidentellement en 1869, à la Monnaie de Bordeaux, en filtrant le mercure argentifère contenu dans une bouteille en fer ayant servi au lavage des cendres provenant de la refonte des écus de 6 francs en 1832. Il contenait des traces d'or

(1) Girardin, *Chimie élémentaire*, 6e édition, t. II, p. 588, en note.
(2) *C. R.*, t. LXIX, p. 759.

Joule (1) a obtenu un certain nombre d'amalgames dont il a déterminé la composition et la densité :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Ag......	52,6	100,3	115,4	115,2	155,8	106,4	293,3	261,4	43,7
Hg......	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Densité .	14,68	»	»	13,25	12,34	12,49	12,54	11,42	»

Les amalgames I, II, III et IV étaient préparés par simple contact à froid du mercure et d'une dissolution froide de nitrate d'argent ; les amalgames V et VI au moyen d'une dissolution chaude du même sel.

Les formules de ces amalgames sont faciles à établir d'après ces analyses, l'équivalent du mercure étant précisément égal à 100. On trouve ainsi :

$$AgHg^2,\quad Ag^{1,8}Ag^2,\quad Ag^{2,4}Hg^2,\quad Ag^{2,4}Hg^2,\quad Ag^{2,9}Hg^2,$$
$$Ag^2Hg,\quad Ag^{5,4}Hg^2,\quad Ag^{4,8}Hg^2,\quad Ag^{0,8}Hg^2.$$

Le premier et le dernier de ces corps n'abandonnent pas de mercure lorsqu'on les presse dans une peau de chamois, mais tous ceux qui contiennent plus de mercure que l'amalgame IX laissent échapper un peu de ce métal dans ces conditions, et fournissent un résidu solide dont la formule est celle de l'amalgame IX, contenant 30,4 pour 100 d'argent pour 69,6 pour 100 de mercure. Joule considère ce dernier corps ($Ag^o,8Hg^2$) comme un amalgame de composition chimique définie, qui retiendrait 4,6 pour 100 de mercure en excès. La formule est, en effet, assez voisine de $AgHg^2$.

Antérieurement, Crookewitt (2) avait décrit trois amalgames : Ag^5H^{16}, $AgHg^2$, $AgHg^3$ et $AgHg^4$, obtenus par l'action du mercure sur une solution aqueuse de nitrate d'argent, en faisant varier les proportions.

S'il est difficile d'établir d'une manière certaine la composition exacte des divers amalgames d'argent solides, il est encore plus délicat de déterminer si les amalgames liquides, contenant par conséquent un grand excès de mercure, sont des combinaisons définies ou de simples dissolutions d'un métal dans l'autre, ou encore, des dissolutions d'un ou plusieurs amalgames dans un excès de mercure.

On sait seulement, depuis les expériences de Malaguti et Durocher (3), que, lorsqu'on dissout dans du mercure quelques millièmes d'argent, en agitant la masse liquide, l'amalgame éprouve une sorte de *liquation*, de sorte que les parties supérieures deviennent, après un repos prolongé, beaucoup plus riches en argent que les portions inférieures. Un phénomène analogue se produit, mais en sens inverse, pour les amalgames liquides d'or, les amalgames de ce dernier métal étant plus lourds que le mercure, de sorte que ce sont les parties inférieures qui deviennent plus riches en or.

Lorsqu'on dissout, par exemple, 1 décigramme d'argent dans 20 grammes de

(1) *Jahresber.* (1863), p. 281.
(2) *Jahresber.* (1847 et 1848), p. 393.
(3) *Ann. mines* (1850), t. XVII, p. 336-342.

mercure (soit 50 dix-millièmes), le mélange étant placé dans un vase en verre, et qu'on le verse en plusieurs fois dans un autre verre, on trouve que les différentes portions sont plus ou moins riches en argent; les variations observées ne sont pas constantes et dépendent de la forme du vase employé, mais le sens dans lequel elles se produisent est toujours le même, les portions supérieures étant constamment plus riches en argent. Dans une expérience, Malaguti et Durocher ont versé le liquide en quatre portions successives et à peu près égales ; chaque portion étant alors pesée, puis évaporée et calcinée pour obtenir sa richesse en argent. Ils ont obtenu ainsi le tableau suivant :

Portions successives.	Poids en grammes de chaque portion.	Poids en grammes de l'argent contenu dans chaque portion.
1	5,0	0,071
2	5,4	0,017
3	5,0	0,007
4	4,6	0,005
	20,0	0,100

Ces savants, dans d'autres expériences, ont placé dans un gros tube à essai environ 20 grammes de mercure plus ou moins, mais toujours faiblement argentifère, et, après avoir bouché le tube avec le pouce et agité la masse, ont laissé couler quelques gouttes du liquide, qui ont été analysées chaque fois par calcination pour connaître leur richesse en argent. Voici les résultats de ces essais:

Poids du mercure en grammes.	Argent contenu en grammes.	Poids en grammes de chaque portion recueillie.	Argent obtenu en grammes.	Argent en grammes pour la masse totale, calculé d'après la composition de la goutte recueillie.	Variations, en grammes, de l'argent. En plus.	En moins.
19,5	0,100	6,0	0,0315	0,102	0,002	»
19,5	0,050	5,8	0,0135	0,049	»	0,001
19,5	0,020	6,2	0,0065	0,0199	»	0,0001

Il résulte de ces essais que la liquation ne produit un effet sensible que lorsque le liquide contient au moins $0^{gr},050$ d'argent pour 20 grammes environ de mercure, soit à peu près 1/400. Au-dessous de ce titre, la composition du liquide recueilli ne diffère pas sensiblement de celle de la masse totale de l'amalgame.

On s'est servi pendant longtemps de l'amalgame d'argent liquide pour argenter des surfaces métalliques ou autres, inaltérables par la chaleur et par le mercure. On emploie encore ce procédé dans quelques cas particuliers. On a recours à un amalgame composé de 85 parties de mercure pour 15 d'argent; l'argenture se fait alors comme la dorure au mercure. Cette composition correspond à peu près à la formule $AgHg^6$.

On désigne quelquefois, sous le nom de *mastic de Bell*, *pâte d'argent de Taneau*, ou *mineral succedaneum* un amalgame d'argent que les dentistes ont employé pendant longtemps pour *plomber* les dents cariées. Mais les inconvénients de ces substances ont fait peu à peu renoncer à leur emploi.

Lorsqu'on distille les amalgames d'argent, la plus grande partie du mercure

est éliminée à la température de 350 degrés, qui est celle de son ébullition. Cependant, il en reste encore des traces à 400 degrés, et on doit porter la température au rouge sombre pour les chasser. Lorsque l'amalgame contient de petites quantités de cuivre, les dernières traces de mercure résistent encore davantage, et, à la température où elles sont éliminées, un peu d'argent peut être entraîné; cependant, ces pertes ne sont pas sensibles dans les dosages.

L'argent poli, qui a été en contact avec le mercure, perd son éclat et devient cassant. On peut cependant lui rendre son éclat en le chauffant au rouge naissant, s'il s'agit de l'argent pur; si l'on a un alliage de cuivre et d'argent, celui-ci noircit à la surface après avoir été chauffé au rouge; on doit alors le décaper et le polir de nouveau.

II. — ARGENT ET CUIVRE.

En fondant ensemble de l'argent et du cuivre, on obtient des alliages qui paraissent homogènes, quelles que soient les proportions des denx métaux. Cet alliage est blanc, tant que la quantité de cuivre ne dépasse pas 50 pour 100; au delà, il prend une teinte rouge de plus en plus accusée.

L'addition d'une petite quantité de cuivre à l'argent le rend plus dur sans modifier sensiblement sa couleur ni le poli qu'il peut recevoir. Aussi emploie-t-on ces alliages pauvres en cuivre pour la confection des monnaies, médailles et objets d'orfèvrerie. L'argent pur s'userait trop vite. On donne la préférence à l'alliage à 10 pour 100 de cuivre, qui est le type des alliages monétaires d'argent.

Le coefficient de dilatation linéaire de l'alliage à 10 pour 100 de cuivre est de 0,000018387, inférieur, par conséquent, à celui de l'argent pur, 0,00001936 (Fizean) et un peu supérieur à celui du cuivre, 0, 00001769, pour 1 degré.

Les alliages de cuivre et d'argent sont en général plus facilement fusibles que l'argent pur, bien que le point de fusion du cuivre soit lui-même un peu supérieur à celui de l'argent. C'est d'ailleurs une propriété générale des alliages. Le plus fusible est celui qui contient 63 pour 100 d'argent; sa formule correspond à $AgCu^2$.

La densité des alliages d'argent et de cuivre est toujours plus petite que la moyenne des densités des deux métaux (cuivre, 8,93; argent, 10,47). Ainsi, on a trouvé :

Argent pour 100.	Densités des alliages.
18,75	9,127
25,00	9,231
31,25	9,335
37,50	9,439
43,75	9,544
50,00	9,648
56,25	9,752
62,50	9,856
68,75	9,961
75,00	10,065
81,25	10,169
87,50	10,273
93,75	10,377

D'après Wertheim (1), l'alliage monétaire français à 90 pour 100 d'argent, qui correspond à peu près à la formule Ag^5Cu^2, a pour densité 10,121, et l'alliage à 63 pour 100 d'argent, dont la formule est à peu près $AgCu^2$, a pour densité 9,603.

Les alliages de cuivre et d'argent ont l'aspect d'un corps homogène, quelle que soit leur composition. Cependant, lorsqu'on opère sur de grandes masses, on trouve de petites différences dans la teneur en argent des portions inférieures et supérieures, ou encore des parties extérieures et intérieures. Ces alliages présentent, en effet, le phénomène de la liquation, mais à des degrés très variables. Ainsi, l'alliage à 719 millièmes d'argent, dont la formule est Cu^4Ag^3, n'éprouve pas de liquation.

Cette question présente évidemment un très grand intérêt dans la fabrication des monnaies, médailles et objets d'orfèvrerie, qui doivent être à un titre en argent déterminé et reçoivent un poinçon de l'État pour garantir ce titre. Elle a été étudiée, en 1824, par d'Arcet, à la Monnaie de Paris, puis reprise méthodiquement par Levol (2), en 1852.

Il résulte des expériences exécutées sous la direction de d'Arcet, que non seulement les alliages d'argent et de cuivre à bas titres, mais encore, ce qu'on ignorait auparavant, ceux à titres élevés, présentent dans leur composition des inégalités entre les parties centrales et les parties extérieures, et, de plus, qu'il y a cette différence, sous ce rapport, entre les matières à bas titre et à haut titre, que, tandis que les premières sont moins riches vers les parties centrales des lingots que vers leur périphérie, les matières à haut titre, au contraire, sont moins riches dans cette partie que vers le centre. L'argent allié de 50 à 300 millièmes de cuivre, c'est-à-dire aux titres de 950 à 700 millièmes de fin, est dans le premier cas, et l'argent allié de 300 à 900 millièmes de cuivre, ou de 700 à 100 millièmes de fin, est dans le second.

L'administration des monnaies, en prescrivant ces expériences, avait eu pour but de mettre ces variations de composition en évidence et de connaître à peu près entre quelles limites la teneur de chaque alliage examiné pouvait osciller. Une fois le fait bien constaté, on décida que le seul moyen de le rendre moins sensible était de bien brasser la matière en fusion, puis d'en faire un *essai à la goutte* pour obtenir le titre moyen de l'alliage d'argent. L'essai à la goutte consiste à verser dans une grande masse d'eau une goutte de l'alliage fondu prise dans le creuset après agitation. Le titre de cette goutte solidifiée donne alors à très peu près le titre moyen de toute la masse.

Dans ses essais, Levol reçut constamment les alliages fondus, non plus dans des lingotières à large surface, mais dans des lingotières spéciales en fonte de fer, à petite ouverture, et dont la forme intérieure était celle d'un cube ou d'une sphère. On obtenait ainsi, pendant le refroidissement, plus de symétrie dans les différentes parties de chaque zone de liquation. Les cubes ou sphères ainsi formés pesaient de 600 à 700 grammes ; voici leurs dimensions :

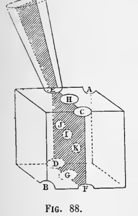
Cube : hauteur, 42 millimètres.
Sphère : diamètre, 50 millimètres.

(1) *Ann. chim. phys.* (3), t. XII, p. 595.
(2) *Ann. chim. phys.* (3), t. XXXVI, p. 193 et suiv.

On a d'abord examiné, comme étant le plus simple de tous, l'alliage dont la formule est AgCu et dont le titre correspond à 773,3 pour 1000. Cet alliage a donné lieu aux observations suivantes :

Alliage AgCu *sous la forme cubique* (fig. 88) (1).

Titre calculé..............	773^{m},3.
Titre de la goutte.........	773^{m},15.



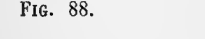


FIG. 88.

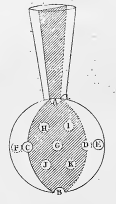


FIG. 89.

Parties extérieures....	Angles.	A.............	771,05
		B.............	772,10
	Arêtes.	C.............	770,15
		D.............	770,90
		E.............	771,70
		F.............	772,30
	Faces..	G.............	771,30
		H.............	770,50
Centre......................		I.............	783,18
Parties intérieures excentriques..		J.............	781,50
		K.............	773,40

Le titre moyen des parties extérieures est 771,25.

Ce titre est inférieur à celui de la goutte, que l'on doit considérer comme le titre vrai, de 1,90.

Alliage AgCu *sous la forme sphérique* (fig. 89) (2).

Titre calculé..............	773,30
Titre de la goutte..........	774,175

(1) Fig. 1, pl. III des *Ann. chim. phys.* (3), t. XXXVI.
(2) Fig. 2, pl. III des *Ann. chim. phys.* (3), t. XXXVI.

Parties extérieures	A	773,29
	B	772,90
	C	772,90
	D	772,80
	E	772,90
	F	772,90
Centre	G	785,95
Parties intérieures excentriques.	H	775,60
	I	775,10
	J	775,60
	K	775,60
Pied du jet	L	773,60

Le titre moyen des parties extérieures est 772,95, inférieur à celui de la goutte de 1,225.

L'alliage AgCu offre donc peu d'homogénéité; le *fin*, c'est-à-dire la proportion d'argent, y croît progressivement depuis les parties extérieures jusqu'au centre, où il est le plus abondant.

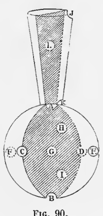



Fig. 90.

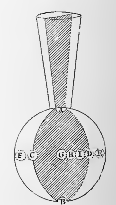


Fig. 91.

Alliage $AgCu^2$ *sous la forme sphérique* (fig. 90) (1).

Titre calculé	630,35
Titre de la goutte	631,925

Parties extérieures	A	634,00
	B	633,30
	C	633,30
	D	633, 0
	E	633,30
	F	633,00
Centre	G	619,00
Parties intérieures excentriques.	H	631,85
	I	631,40
Jet	J (tête)	632,80
	K (pied)	630,90
	L (centre)	630,60

(1) Fig. 3, pl. III du même mémoire.

Le titre moyen des parties extérieures est donc 633,31, supérieur de 1,385 à celui de la goutte.

Il résulte de ces essais que, contrairement à ce qui se produit avec l'alliage précédent, le fin croît rapidement, dans l'alliage $AgCu^2$, du centre vers les parties extérieures, où il est à son maximum. Cet alliage est peu homogène.

Cependant, les effets observés se produisant en sens inverse pour ces deux alliages, il devenait probable qu'un alliage intermédiaire ne présenterait aucune trace de liquation.

Alliage Ag^2Cu^3 *sous la forme sphérique* (fig. 91) (1).

Titre calculé	694,50
Titre de la goutte	693,70

Parties extérieures	A	693,65	Moyenne...	693,84 (2).
	B	693,65		
	C	694,00		
	D	693,75		
	E	694,00		
	F	694,00		
Centre G	1er essai	693,65	Moyenne...	693,71
	2e essai	693,40		
	3e essai	694,10		
Parties intérieures excentriques, mais situées à la même hauteur que le centre	H	693,75		
	I	693,75		

On est évidemment frappé de ce fait que les parties intérieures ont le même titre que le centre, lorsqu'elles sont prises à la même hauteur. Cette analogie de composition devient encore plus nette dans les expériences suivantes, dans lesquelles la même sphère a été de nouveau fondue et une seconde fois coulée dans la même lingotière :

Titre de la goutte, 694,10 (fig. 92) (3)

Parties extérieures		A	694,10	Moyenne.. 694,33
		B	694,80	
		C	694,45	
		D	694,10	
		E	694,45	
		F	694,10	
Centre G		1er essai.	693,80	
		2e essai..	693,75	
Parties intérieures excentriques.	situées *plus haut* que le centre.	H	690,35	
		I	690,35	
	situées *plus bas* que le centre.	J	696,20	
		K	696,90	

(1) Fig. 4, pl. III du même mémoire.
(2) Le mémoire original porte, évidemment par erreur, 693,34.
(3) Fig. 5. pl. III du même mémoire.

On voit que le titre moyen des parties extérieures est très sensiblement le même que celui de la goutte et très voisin de celui du centre.

Mais on constate plus nettement encore que les parties intérieures, essayées au même niveau que le centre, ont le même titre que lui, tandis que les parties supérieures sont moins argentifères et que les parties inférieures le sont davantage. Les deux métaux éprouvent donc une véritable liquation, qui tend à les séparer par ordre de densité, l'argent (D = 10,47) gagnant le fond du vase, et le cuivre (D = 8,93) restant à la surface.

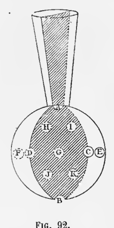


Fig. 92.

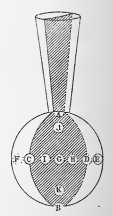


Fig. 93.

Alliage Ag^3Cu^5 *sous la forme sphérique* (fig. 93) (1).

Titre calculé	671,73
Titre de la goutte	672,9

Parties extérieures	A	673,90	Moyenne.. 673,75
	B	673,35	
	C	673,90	
	D	673,90	
	E	673,60	
	F	673,90	
Centre G	1er essai.	671,90	
	2e essai.	671,70	
Parties intérieures excentriques.	H		672,90
	I		671,90
	J		671,90
	K		673,25

Le titre moyen des parties extérieures excède encore de 1,95 celui du centre.

(1) Fig. 6, pl. III, même mémoire.

Alliage Ag^3Cu^4 *sous la forme sphérique* (fig. 94) (1).

Titre calculé	718,93
Titre de la goutte.........	718,32

Parties extérieures	A............	717,70
	B............	718,06
	C............	718,06
	D............	718,06
	E............	718,06
	F............	718,06
Centre	G............	718,13
	H............	717,96
Parties intérieures excentriques.	I............	718,13
	J......	718,32
	K............	718,06
	L............	718,13
	M............	718,13
	N............	718,13
	O............	718,06
Jet	P (tête)........	717,88
	Q (pied).......	718,06

Ces résultats sont évidemment aussi concordants que le comporte la précision des analyses. D'après les essais de Levol, la même concordance s'observe lorsqu'on coule cet alliage Ag^3Cu^4 dans une lingotière à ciel ouvert, d'une forme quelconque, et encore dans des analyses d'un très gros lingot de 22 kilogrammes, ou d'une plaque mince de quelques millimètres.

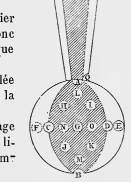


Fig 94.

Il en résulte que, parmi tous ces alliages, ce dernier est le seul qui ne présente pas de liquation. On doit donc considérer l'alliage Ag^3Cu^4 comme un composé chimique défini.

Sa densité est 9,9045, tandis que la densité calculée serait 9,998. Il y a donc une faible dilatation pendant la combinaison.

Levol a encore étudié de la même manière l'alliage Ag^2Cu (872 millièmes) qui donne des phénomènes de liquation bien caractérisés, et ne paraît pas être un composé défini.

Il en est de même de deux autres alliages qui sont intéressants à cause de l'importance de leurs usages : l'alliage à 950 millièmes, que l'on emploie en France pour confectionner les médailles d'argent et les objets d'orfèvrerie dits *au premier titre*, et l'alliage à 900 millièmes qui sert à la fabrication des monnaies d'argent dans la plupart des États.

Voici les résultats obtenus pour l'alliage à 950 millièmes :

(1) Fig. 7, pl. III, même mémoire.

Titre de la goutte, 948,39 (fig. 95) (1).

Parties extérieures	A.......	947,91	Moyenne. 947,70
	B.......	947,91	
	C.......	947,91	
	D.......	947,20	
	E.......	947,39	
	F.......	947,91	
Centre	G.......	950	

Il présente donc encore une liquation, faible, il est vrai, mais cependant appréciable et constante, la partie centrale étant la plus riche.

Alliage à 900 millièmes, sous la forme sphérique.

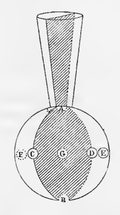


Fig. 95.

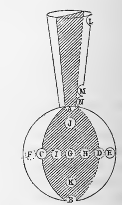


Fig. 96.

Titre de la goutte, 901,34 (fig. 96) (2).

Parties extérieures	A......	900,00	Moyenne. 898,95
	B......	898,43	
	C.......	898,87	
	D.......	898,65	
	E.	898.87	
	F.......	898,87	
Centre	G.......	907,31	
Parties intérieures excentriques.	H..............	901,34	
	I..............	901,12	
	J..............	901,12	
	K..............	901,34	
Jet	L (tête)..........	902,01	
	M (partie infér.)..	900,44	
	N (pied).........	899,55	

(1) Fig. 10, pl. III, même mémoire.
(2) Fig. 11, pl. III, même mémoire.

Le titre moyen des parties extérieures, 898,95, est donc inférieur à celui de la goutte de 2,39.

Dans un autre essai, il a été trouvé inférieur de 2,96.

On remarque, en outre, que le centre est beaucoup plus riche en argent que les autres portions.

Ces faits indiquent une liquation très marquée. Elle est d'autant plus fâcheuse que cet alliage sert à la fabrication des monnaies, et que l'on a grand intérêt à employer pour cet usage des alliages parfaitement homogènes. Ces différences se retrouvent dans les monnaies elles-mêmes, bien qu'elles soient toujours beaucoup moins marquées. Les pièces de 5 francs, par exemple, présentent toujours de faibles différences de titre d'un point à l'autre, et il est difficile d'en trouver deux dont la composition soit exactement la même. Dans le but de préciser l'importance de ces différences, Levol a analysé une lame d'alliage à 900 millièmes, destinée à la fabrication des pièces de 5 francs. Ces lames, après le laminage, ont une longueur de $1^m,70$ et fournissent quarante *flans* ou disques, produisant autant de pièces monnayées. On a analysé séparemment ces quarante flans.

Le premier, provenant de la tête de la lame, avait pour titre 900,44; le dernier, provenant du pied de la lame, seulement 897,30; les autres possédaient une richesse intermédiaiaire. La différence est de 3,14. Il en résulte que, si, par hasard, le jugement d'une fabrication de monnaie portait uniquement sur des pièces provenant des têtes de lames, cette fabrication serait estimée à 900,44, et que, au contraire, si les pièces choisies se trouvaient toutes extraites du pied de la lame, on trouverait 897,30, tandis que la composition moyenne du flan était 898,90.

En traitant de la fabrication des monnaies et médailles, dans la seconde partie de cet article (applications), nous aurons l'occasion de revenir sur ces inconvénients et d'indiquer les précautions prises pour les atténuer. La convention monétaire actuelle, du 6 novembre 1885, en accordant une tolérance de titre de 2 millièmes pour la fabrication des pièces de 5 francs en argent, a rendu d'ailleurs ces inconvénients négligeables dans la pratique.

A la suite de ses recherches sur l'homogénéité des alliages d'argent et de cuivre, Levol avait proposé d'y remédier complètement en substituant, à l'alliage à 900 millièmes, l'alliage défini Ag^3Cu^4 à 719 millièmes, qui n'est pas soumis à la liquation.

Quoi qu'il en soit de ces considérations, sur lesquelles nous reviendrons, retenons surtout de ces expériences ce fait que l'argent forme avec le cuivre un composé chimique défini de la formule Ag^3Cu^4 à 719 millièmes environ, et que tous les autres alliages paraissent être de simples dissolutions de celui-ci, soit dans un excès de cuivre, soit dans un excès d'argent.

Aux termes de la convention internationale du 6 novembre 1885, conclue entre la France, l'Italie, la Grèce et la Suisse, et à laquelle la Belgique a adhéré en décembre 1885, les seules pièces d'argent au titre de 900 millièmes sont les pièces de 5 francs. Leur poids est de 25 grammes. La tolérance du titre est de 2 millièmes, et la tolérance du poids de 3 millièmes. Le diamètre est de 37 millimètres. Les autres pièces d'argent, dites divisionnaires, sont celles

de 2 francs, 1 franc, 50 centimes et 20 centimes. Elles sont au titre de 835 millièmes, avec une tolérance de titre de 3 millièmes. Leurs poids sont de 10 grammes, 5 grammes, $2^{gr},5$ et 1 gramme, avec une tolérance de poids de 5 millièmes pour les pièces de 2 francs et de 1 franc, de 7 millièmes pour celles de 50 centimes, et de 1 centième pour celles de 20 centimes. Leurs diamètres sont de 27, 23, 18 et 16 millimètres.

Les titres des monnaies étrangères sont les uns inférieurs, les autres supérieurs à ceux des monnaies françaises :

Les pièces anglaises sont au titre de 925 millièmes.

Les pièces de 1/4 de florin autrichiennes au titre 520 millièmes.

Les pièces bulgares, 835 millièmes.

Les pièces danoises, 800, 600 et 400 millièmes.

Certaines pièces espagnoles sont à 900, d'autres à 835 millièmes.

Les pièces turques à 830 millièmes.

Celles des Pays-Bas ont un titre variant de 945 à 640 et 720 millièmes. Ce dernier titre est celui de l'alliage homogène de Levol.

Les pièces portugaises sont à 916,66.

Les pièces russes à 868, 750 et 500 millièmes.

Les pièces suédoises et norvégiennes à 800, 600 et 400 millièmes.

Celles de l'Égypte sont les unes à 900 millièmes, d'autres à 833,3, d'autres à 750 millièmes.

Au Japon, on a adopté 900 et 800 millièmes.

Dans les Indes anglaises, 916,66.

Dans d'autres colonies anglaises, 800 et de 925 millièmes.

Au Mexique, 902,7.

Au Brésil, 917.

Beaucoup d'autres États ont choisi le titre uniforme de 900 millièmes, ou bien les deux titres de 900 et 835 millièmes, qui sont ceux des États signataires de la convention du 6 novembre 1885.

Le titre des médailles et jetons frappés à la Monnaie de Paris est de 950 millièmes pour l'argent.

Les objets d'orfèvrerie peuvent avoir deux titres :

Le premier titre est à 950 millièmes ;

Le second à 800 millièmes.

La tolérance est dans les deux cas de 5 millièmes. Aucun de ces objets ne peut être mis en vente sans avoir été présenté à un bureau de garantie et revêtu de l'empreinte des poinçons de l'État, après essai constatant qu'il est au titre légal. Ces prescriptions sont obligatoires en vertu de la loi du 19 brumaire an VI.

Les monnaies anciennes avaient des titres très variables. Ainsi on a analysé des monnaies de Domitien, de Trajan, d'Adrien, dont les titres (861,3 — 890,1 — 882,3) étaient assez voisins de 900 millièmes, tandis que des pièces de Marc-Aurèle avaient seulement 632,6, et des pièces de Caracalla 512,6. Il paraît avoir existé de tout temps et dans tous les pays des règlements destinés à contrôler le titre des monnaies. Nous reviendrons sur ces faits et aussi sur la substitution partielle du zinc au cuivre dans les monnaies divisionnaires.

La soudure d'argent est au titre de 670 millièmes.

Les alliages d'argent et de cuivre, surtout lorsqu'ils contiennent moins de 900 millièmes d'argent, sont assez facilement attaquables par les acides étendus; le vinaigre les dissout un peu en attaquant surtout le cuivre. Ces pièces peuvent se recouvrir de vert-de-gris.

Ces alliages ne paraissent pas avoir grande tendance à la cristallisation. Cependant, dans ses essais sur l'alliage Ag^2Cu^3 à 694,5 millièmes, Levol a observé des octaèdres de plusieurs millimètres de côté, en laissant refroidir très lentement une masse d'alliage pesant près de 1 kilogramme.

Lorsqu'on distille un alliage de cuivre et d'argent, l'argent, qui se volatilise le premier, contient un peu de cuivre, et le cuivre qui reste retient de l'argent. Ce fait s'explique facilement, les points d'ébullition des deux métaux étant très voisins.

Ces alliages peuvent s'oxyder dans certaines conditions, à la température de leur fusion; la masse contient alors des veines rougeâtres d'oxydule de cuivre, et devient impropre à la fabrication des monnaies et objets d'orfèvrerie. On peut réduire ces alliages au moyen du charbon et leur rendre leur homogénéité.

III. — ARGENT ET ZINC.

D'après Berthier, les alliages d'argent et de zinc, qui contiennent une forte proportion de ce dernier métal, forment une masse métallique blanc bleuâtre, cassante, à texture grenue et à grains fins. Berzélius (1) donne les mêmes caractères aux alliages d'argent et de zinc, sa description s'appliquant sans doute encore aux alliages riches en zinc.

L'alliage qui contient 11 parties de zinc pour 1 partie d'argent est totalement volatilisable au rouge vif. Nous avons déjà mentionné cette propriété de l'argent d'être entraîné à l'état de vapeur, dès qu'il est fondu, avec des vapeurs de métaux plus volatils, lorsque ceux-ci sont en grand excès, bien que l'argent pur ne puisse pas être volatilisé aux températures ordinaires de nos fourneaux.

Péligot (2) a publié, en 1864, une étude détaillée des alliages d'argent et de zinc riches en argent; ces recherches avaient été faites dans le but d'obtenir des alliages monétaires, présentant les caractères physiques nécessaires à la fabrication des monnaies d'argent divisionnaires, tout en contenant cependant un peu moins d'argent, qui aurait été remplacé par du zinc.

Dans ces expériences, l'alliage était formé en fondant à l'avance l'argent dans un creuset, et y ajoutant la quantité de zinc nécessaire, ou plutôt un poids un peu supérieur, une petite quantité de ce métal se volatilisant et brûlant à l'air au moment où la combinaison s'effectue. L'expérience apprend bien vite dans quelle proportion le poids du zinc doit être augmenté pour fournir un titre déterminé.

Les alliages étaient coulés ensuite dans des lingotières plates, tenant environ

(1) *Traité de chimie* (1846), t. II, p. 486.
(2) *Ann. chim. phys.* (4), t. II, p. 430.

1 kilogramme. Les plaques étaient ensuite coupées en deux parties, dans le sens de leur longueur, et une des moitiés transformée par le laminage, sans recuit, en lames de 58 centimètres de longueur et 1 millimètre d'épaisseur, sur 7 centimètres de largeur. Ces plaques s'étiraient bien sans déchirure ni gerçure.

On prenait ensuite des prises d'essais sous forme de rondelles du diamètre et du poids d'une pièce de 1 franc, aux mêmes points, savoir :

Tête de la lame............	N° 1............	Bord.
	N° 2............	Centre.
Milieu de la lame............	N° 3...........	Bord.
	N° 4...........	Centre.
Pied de la lame............	N° 5...........	Bord.
	N° 6...........	Centre.

Les centres (nos 2, 4, 6) étaient prélevés sur le même plan horizontal que les bords.

Les essais, faits par le procédé de la voie humide, ont donné les résultats suivants :

ALLIAGES D'ARGENT ET DE ZINC CORRESPONDANT

Au 1er titre d'orfèvrerie médailles, etc.		A l'alliage monétaire des pièces de 5 fr.		Au 2e titre des bijoux.	
Argent...	950	Argent..	900	Argent...	800
Zinc......	50	Zinc......	100	Zinc......	200
	1000		1000		1000
TITRES TROUVÉS, EN MILLÉSIMES :					
Nos 1...	951,4	Nos 1...	904,9	Nos 1...	800,8
2...	952,4	2...	903,6	2...	800,8
3...	952,0	3...	904,7	3...	800,3
4...	951,8	4...	904,7	4...	801,6
5...	951,7	5...	903,8	5...	801,0
6...	951,9	6...	905,0	6...	800,8

Ces résultats indiquent évidemment une très grande homogénéité des alliages.

Ces corps ont une très belle couleur blanche, mais avec une teinte toujours un peu jaunâtre. Ils sont plus fusibles que les alliages d'argent et de cuivre correspondants. Ils sont très sonores et très élastiques.

En cherchant à préparer des alliages *atomiques*, Peligot a trouvé qu'avec des équivalents égaux $Ag + Zn$ (soit 76,5 d'argent pour 100 et 23,5 de zinc), on obtenait un produit assez malléable; de même avec les rapports $2Ag + Zn$ (soit 86,9 pour 100 d'argent et 13,1 pour 100 de zinc). Au contraire, les alliages $Ag + 2Zn$ (soit 62,4 pour 100 d'argent et 37,6 pour 100 de zinc) et $2Ag + 3Zn$ (soit 68,9 pour 100 d'argent et 31,1 pour 100 de zinc) sont trop cassants pour être laminés.

Ces alliages à 50, 100 et 200 millièmes de zinc présenteraient, au point de vue de la fabrication des monnaies et objets d'orfèvrerie, certains avantages. Ils sont tous moins altérables que les alliages de cuivre correspondant sous l'influence de l'acide sulfhydrique et des composés sulfurés que l'air contient accidentellement. On sait, par exemple, que les objets d'orfèvrerie au deuxième titre noircissent plus vite que les objets au premier titre, différence qui paraît être due à la présence d'une proportion plus grande de cuivre et peut-être à la formation de sulfures doubles de cuivre et d'argent. Au contraire, un alliage d'argent et de zinc, au titre de 800 millièmes d'argent, conserve son éclat et sa blancheur dans des dissolutions de polysulfure. On remarque même, pour ces alliages, qu'ils sont d'autant plus inaltérables que le titre en est plus bas.

Peligot a soumis à des essais semblables des alliages ternaires contenant à la fois argent, cuivre et zinc, c'est-à-dire les trois types d'alliages d'argent et de cuivre (à 900, 800 et 835 millièmes), dans lesquels une partie du cuivre était remplacée par de l'argent.

Voici la composition de ces alliages :

1er	Argent...	900	2e	Argent...	800	3e Argent...	835
	Cuivre...	50		Cuivre...	100	Cuivre...	93
	Zinc.....	100		Zinc.....	100	Zinc.....	72
		1000			1000		1000

Ces différents alliages, coulés dans des lingotières, ont été essayés comme les précédents, et ont montré une très grande homogénéité.

A la suite de ces recherches, Peligot conseillait de fabriquer des monnaies divisionnaires d'argent avec l'alliage ternaire : argent, 835; cuivre, 93; zinc, 72.

Cependant, une loi du 25 mai 1864 a ordonné la fabrication de pièces de 20 et 50 centimes à 835 d'argent et 165 de cuivre, et une autre loi, du 14 juillet 1866, a appliqué le même titre aux pièces de 1 et de 2 francs.

Ces dispositions sont reproduites dans les diverses conventions monétaires de 1865, 1878 et 1885, l'introduction du zinc n'ayant pas été adoptée.

Le principal inconvénient de l'adoption des alliages d'argent et de zinc est la moins grande dureté de ces mélanges.

Toutefois, certains États ont, à différentes reprises, fait frapper des monnaies d'argent divisionnaires contenant un peu de zinc; mais cet usage est aujourd'hui complètement abandonné.

IV. — ARGENT ET PLOMB.

L'argent et le plomb s'unissent en toutes proportions, et paraissent former des alliages qui ne sont pas de véritables combinaisons chimiques. Dans les opérations métallurgiques, on rencontre très fréquemment des alliages de ce genre, en proportions extrêmement variées. Tous les métallurgistes savent que ces corps ont une grande tendance à se *liquater*, et des procédés industriels d'enrichissement des plombs argentifères sont fondés sur cette propriété.

L'argent et le plomb fondent en s'unissant à une température inférieure à celle de la fusion de l'argent pur. L'alliage est ductile.

Une petite quantité de plomb ajoutée à l'argent diminue la malléabilité de ce métal.

Aucun de ces alliages n'est employé dans les arts, à part les plombs argentifères de la métallurgie, dont la composition est très variable. Cependant, d'après Perez de Vargas (1), on fabriquait autrefois (au seizième siècle) d'excellents miroirs avec des alliages contenant 2 parties d'argent pour 1 partie de plomb.

Levol a fait une étude détaillée d'un très grand nombre d'alliages d'argent et de plomb, dans le but de déterminer leur homogénéité et de rechercher parmi eux des combinaisons définies (2). Les expériences étaient conduites comme celles du même auteur sur les alliages d'argent et de cuivre.

Les essais ont porté sur les mélanges suivants :

$Ag^{10}Pb$, Ag^6Pb, Ag^5Pb, Ag^2Pb, $AgPb$, $AgPb^2$, $AgPb^3$, $AgPb^4$, $AgPb^{15}$, $AgPb^{20}$, $AgPb^{100}$.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Alliage.... $Ag^{10}Pb$, soit : Ag... 912,5 Pb... 87,5.

Assez blanc, à cassure grise, assez peu malléable; se contracte fortement en se solidifiant.

L'essai à la goutte ayant donné 914 millièmes d'argent, l'essai des autres parties a fourni de 915,25 à 908 millièmes.

Alliage.... Ag^6Pb, soit : Ag... 862,0 Pb... 138,0.

Blanc grisâtre, de la couleur du platine; cassure à grains fins; se contracte fortement en se solidifiant, et s'altère rapidement à l'air humide.

Essai à la goutte : 863 millièmes.

Essais dans les autres parties : de 851,5 à 866,0.

Alliage.... Ag^5Pb, soit : Ag... 839,1 Pb... 160,9.

Blanc grisâtre, cassure grise ; se contracte beaucoup en se solidifiant.

Essai à la goutte : 840,5 millièmes.

Essais dans les autres parties : de 835,5 à 859.

Alliage.... Ag^2Pb, soit : Ag... 675,9 Pb... 324,1.

Assez ductile ; on peu l'aplatir et le laminer, mais il conserve alors peu de ténacité. Couleur gris bleuâtre. Les vapeurs hydrosulfurées et l'air humide l'altèrent assez rapidement. Il fond à une température voisine du rouge cerise.

Essai à la goutte : 676,5 millièmes.

(1) *Traité singulier de métallique.* Édition française de 1743, t. II, p. 236.

(2) *Ann. chim. phys.* (3), t. XXXIX, p. 173.

Essais dans les autres parties : de 670,5 à 720 millièmes.

Alliage.... $AgPb$, soit : Ag... 510,5 Pb... 489,5.

Essai à la goutte : 516,6 millièmes.
Essais dans les autres parties : de 511 à 577,5.

Alliage.... $AgPb^2$, soit : Ag... 342,8 Pb... 657,2.

Essai à la goutte : 347,5 millièmes.
Essais dans les autres parties : de 340 à 349,5.

Alliage.... $AgPb^3$, soit : Ag... 258 Pb 742.

Essai à la goutte : 262 millièmes.
Essais des autres parties : de 255,5 à 268 millièmes.

Alliage... $AgPb^4$, soit : Ag... 206,8 et Pb... 793,2.

Essai de la goutte : 206 millièmes.
Essais des autres parties : 201,5 à 208.

Alliage.... $AgPb^{15}$, soit : Ag... 65 et Pb... 935.

Essai de la goutte : 67,25.
Essais des autres parties : de 63,25 à 73,5 millièmes.

Alliage.... $AgPb^{20}$, soit : Ag... 49,4 et Pb... 950,6.

Essai de la goutte : 46,0.
Essais des autres parties : de 44 à 46,50 millièmes.

Alliage.... $AgPb^{100}$, soit : Ag... 10,3 et Pb... 989,7.

Essai de la goutte : 9,75.
Essais des diverses parties de la sphère d'alliage :

10,00 10,00 10,00 9,75 10,00 10,00 9,75 9,75 et 9,75.

Ce dernier alliage peut donc être considéré comme à peu près homogène, tandis que les autres ne le sont pas.

Levol a fait, en outre, sur l'alliage Ag^5Pb plusieurs remarques importantes :

Lorsqu'on chauffe ce corps à une température suffisamment élevée, au contact de l'air, il acquiert une très belle couleur bleu violacé. Puis à une température voisine de la fusion, il éprouve un gonflement très considérable; et, en augmentant de volume, il produit une masse spongieuse en choux-fleurs. Ce

phénomène singulier avait déjè été signalé par divers essayeurs et indiqué par Berzélius.

Les analyses faites par Levol de cette excroissance ont donné :

Argent	83,13
Protoxyde de plomb	13,50
Plomb métallique	2,30
Perte	1,07
	100,00

tandis que la composition de l'alliage (essai de la goutte) est : argent, 68,3, et plomb, 13,7.

La cause de ce phénomène est donc une oxydation brusque de la presque totalité du plomb contenu dans l'alliage au moment de la production de cette végétation. Cette oxydation ne peut être due qu'à une absorption préalable d'oxygène, soit par le plomb, comme le suppose Levol, soit peut-être par l'argent lui-même, cet oxygène, ainsi occlus, se combinant ensuite instantanément avec le métal le plus oxydable.

Quoi qu'il en soit, il est remarquable que le phénomène ne se produit qu'avec l'alliage Ag^5Pb.

D'après Matthiessen (1), les alliages Ag^2Pb, AgPb, $AgPb^2$, $AgPb^4$, $AgPb^8$, $AgPb^{20}$, $AgPb^{50}$ auraient respectivement pour densité 10,800, 10,925, 11,054 11,144, 11,196, 11,285 et 11,334, à la température ordinaire (entre +13 et +22 degrés).

V. — ARGENT ET OR.

En décrivant les minerais d'argent, nous avons eu l'occasion de citer l'argent natif et les alliages d'or et d'argent; et, en en donnant la composition, nous remarquions que les échantillons d'or natif contiennent presque toujours un peu d'argent.

Nous avons également rendu compte de l'opinion de Boussingault, qui, après avoir analysé un grand nombre d'alliages provenant de l'Amérique, concluait que ces corps ont à très peu près l'une des six formules suivantes :

$$AgAu^2 \quad AgAu^3 \quad AgAu^5 \quad AgAu^6 \quad AgAu^8 \quad AgAu^{12}.$$

et qu'on doit les considérer comme des composés définis.

Au contraire, G. Rose, à la suite d'un voyage fait dans l'Oural et en Sibérie, en 1829, conclut de très nombreuses analyses que l'or et l'argent sont isomorphes et se rencontrent en proportions quelconques dans les pépites naturelles sans former de combinaison.

Nous nous occuperons spécialement ici des alliages artificiels d'or et d'argent.

Lorsque l'argent est allié à l'or en proportion notable, il affaiblit notable-

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. CX, p. 21.

ment sa couleur. Les bijoutiers et orfèvres donnent des noms spéciaux à un certain nombre de ces alliages :

	Or.	Argent.	Cuivre.
Or jaune ou or pâle..	708	292	
Or vert.	700	300	
Electrum.	800	200	
Soudure pour objets d'or-cuivre à 750m.	400	100	100

Matthiessen (1) a déterminé les densités de plusieurs de ces alliages :

$AgAu^{12}$	18,401	à 13°,1.
$AgAu^{8}$	17,540	12°,3.
$AgAu^{4}$	16,354	13°,0.
$AgAu^{2}$	14,870	»
AgAu	13,432	14°,3.
$Ag^{2}Au$	12,257	14°,7.
$Ag^{3}Au$	11,760	13°,1.

Dans des expériences faites en 1849, Levol (2) obtint, pour les formules de plusieurs échantillons d'or natif argentifère, les formules :

$AgAu^{58}$ $AgAu^{18}$ $AgAu^{14}$ $AgAu^{12}$ $AgAu^{8}$ et $AgAu^{6}$.

dont les trois dernières seulement correspondent à trois des six formules proposées par Boussingault.

Il reconnut, en outre, que, contrairement à ce que l'on pensait, tout alliage d'argent et d'or, pourvu que l'or n'y domine point, est susceptible d'éprouver le rochage, et que la partie rochée est toujours moins riche en or que la partie restante.

Voici, au sujet de ces dernières expériences, quelques résultats :

	Partie rochée				Partie restante.			
	Analyse.		Formule.		Analyse.		Formule.	
1er Alliage...	Ag.....	902	Ag^{17}....	903	Ag.....	863	Ag^{6}....	867
	Au.....	98	Au^{2}....	97	Au....	137	Au.....	133
2e Alliage...	Ag.....	962	Ag^{24}....	963	Ag....	941	Ag^{29}....	941
	Au.....	38	Au.....	37	Au....	59	Au^{2}....	59
3e Alliage...	Ag.....	958	Ag^{22}....	958	Ag....	938	Ag^{14}....	939
	Au.....	42	Au.....	42	Au....	62	Au.....	61
4e Alliage...	Ag.....	951	Ag^{18}....	951	Ag....	930	Ag^{12}....	929
	Au.....	49	Au.....	49	Au....	70	Au.....	71
5e Alliage...	Ag.....	778	Ag^{13}....	781	Ag....	732	Ag^{5}....	733
	Au....	222	Au^{4}....	219	Au....	268	Au^{2}....	267

Il résulte de ce tableau que deux des conclusions de Levol sont indiscutables, savoir que les alliages auro-argentifères peuvent rocher lorsque l'or

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. CX, p. 21.
(2) *Ann. phys. chim.* (3), t. XV, p. 55, et t. XXVII, p. 310.

n'y domine point, et que la partie rochée est toujours moins riche en or que l'autre.

Mais il est impossible de chercher dans ces expériences une vérification des idées de Boussingault ou de celles de G. Rose sur la constitution de ces alliages, c'est-à-dire de décider si l'or et l'argent forment des composés définis ou si les alliages obtenus ne sont formés que par des mélanges de deux métaux isomorphes. En effet, la plupart des formules obtenues s'écartent des rapports habituels de combinaison des composés chimiques définis.

Il en est autrement des expériences faites par Levol quelques années plus tard (1), et qui consistent à préparer artificiellement des alliages de composition connue, à les couler, *sous forme sphérique*, dans des moules, puis à analyser les différentes parties de la sphère métallique ainsi obtenue.

Ces essais ont porté sur les quatre alliages suivants :

$AgAu^2$, soit Ag.....	354,9	et Au.....	645,1
$AgAu$, soit Ag.....	520	et Au.....	480
Ag^2Au, soit Ag.....	687,5	et Au.....	312,5
$Ag^{10}Au$, soit Ag.....	916,6	et Au.....	83,4

Le premier est jaune verdâtre; le second est blanc, à peine jaunâtre; les deux derniers ont la couleur blanche pure de l'argent fin.

Tous ont donné à l'analyse un titre d'argent uniforme. Ces alliages sont donc tout à fait homogènes.

Cette parfaite homogénéité des alliages démontre l'existence de combinaisons définies, mais on ne saurait étendre cette conclusion à d'autres alliages que ceux qui ont été étudiés par Levol, c'est-à-dire à :

$AgAu^2$ $AgAu$ Ag^2Au $Ag^{10}Au$.

Lorsqu'on prépare ces alliages en fondant au début le poids d'or calculé, et ajoutant par-dessus l'argent, il semble que les deux métaux fondent en restant séparés par ordre de densité, et que l'argent absorbe alors, à la partie supérieure, l'oxygène de l'air, comme s'il était complètement isolé. Si l'on vient à agiter la masse pour mélanger les deux métaux, on constate une vive effervescence, et elle est même si violente qu'une portion de l'alliage fondu déborde. On peut répéter l'expérience en fondant l'argent à l'avance; si alors on ajoute de l'or, l'oxygène absorbé primitivement par l'argent se dégage tumultueusement (2). Ces expériences réussissent le mieux avec des alliages assez riches en or, voisins de la composition $AgAu^2$ (354,9 d'Ag pour 645,1 d'or).

Fournet (3) a remarqué que les poudres d'or et d'argent pouvaient par le recuit, et sans être amenées à la température de la fusion, se souder et donner des barres métalliques homogènes, après avoir été martelées. Il a proposé de former ainsi des damassés d'or et d'argent.

(1) *Ann. phys. chim.* (3), t. XXXIX, p. 163.
(2) Levol, *C. R.*, t. XXXV, p. 63.
(3) *Ann. chim. p ys.* (2), t. LXXIII, p. 435.

VI. — AUTRES ALLIAGES.

On connaît encore beaucoup d'autres alliages d'argent, qui n'ont pas été étudiés avec autant de soin que les précédents, et dont l'importance est bien moindre. Nous en donnerons une description sommaire, dans l'ordre suivant :

Argent et	bismuth.	Argent,	cuivre et nickel.
—	thallium.	—	cuivre, zinc et nickel.
—	platine.	—	cobalt, nickel et fer.
—	palladium.	—	et chrome.
—	iridium.	—	et tungstène.
—	étain.	—	molybdène.
—	fer.	—	potassium.
—	manganèse.	—	sodium.
—	nickel.	—	aluminium.
—	cuivre et platine.	—	magnésium.
—	cuivre, étain et or.	—	arsenic.
—	cuivre, étain et arsenic.	—	antimoine.

1° *Argent et bismuth.*

Les deux métaux se combinent en toutes proportions, et donnent des alliages cassants.

Avec des poids égaux, l'alliage a la couleur du bismuth et une densité de 10,709; il ne se dilate pas pendant la solidification.

Avec 2 parties de bismuth pour 1 partie d'argent, on obtient un alliage qui se dilate beaucoup pendant la solidification.

L'alliage à 33 pour 100 de bismuth ressemble beaucoup à l'argent.

Tous ces corps peuvent être coupellés, comme les alliages de plomb et d'argent.

2° *Argent et thallium.*

L'alliage à poids égaux est blanc.

3° *Argent et platine.*

Tous les chimistes savent que l'argent s'allie au platine, et qu'on doit éviter de chauffer de l'argent ou des sels d'argent dans des vases de platine.

On a préparé plusieurs de ces alliages, contenant, pour 1 partie en poids de platine, 1, 2, 3 et 7 parties d'argent. Les trois premiers ne fondent qu'à la chaleur blanche.

Ces alliages sont moins ductiles que l'argent; ils se brisent aisément sous le marteau, même lorsqu'ils sont très riches en argent; on dit alors que ce métal

est devenu *aigre*. Lorsqu'il y a excès de platine, l'alliage présente le phénomène de la liquation.

L'acide nitrique attaque ces alliages, et dissout une dose notable de platine en même temps que l'argent.

L'acide sulfurique concentré dissout l'argent et laisse le platine inattaqué. Un alliage à 5 pour 100 de platine est complètement soluble dans l'acide nitrique.

Les dentistes emploient un alliage d'argent et de platine, contenant 2 parties d'argent pour 1 partie de platine. Ce même alliage a été adopté pour la construction du type de résistance électrique. Il est très ductile.

4° *Argent et palladium.*

L'alliage à 6 parties d'argent pour 4 parties de palladium est blanc, élastique, malléable, et ne noircit pas par l'hydrogène sulfuré. Les alliages qui contiennent moins de 25 pour 100 de palladium sont, au contraire, noircis par ce gaz.

L'alliage à parties égales est gris, et intégralement soluble dans l'acide nitrique en un liquide brun rouge. Sa densité est 11,29.

L'alliage à 38,1 pour 100 d'argent et 61,9 pour 100 de palladium a pour densité 10,903.

Ces corps, qui sont toujours assez malléables et presque élastiques, ont été employés par les dentistes pour *plomber* les dents cariées.

5° *Argent et iridium.*

Ces alliages sont blancs et malléables. L'acide nitrique dissout l'argent, et l'iridium reste à l'état pulvérulent.

6° *Argent et étain.*

Une petite quantité d'étain *aigrit* l'argent. Une plus forte proportion donne des alliages très durs. Avec 20 pour 100 d'argent et 80 pour 100 d'étain, on a un corps aussi dur que le bronze. L'alliage à 6,34 pour 100 d'argent et 93,66 pour 100 d'étain ($Ag + 28Sn$) a pour densité 7,494.

Beaucoup de dentistes emploient ces alliages délayés dans du mercure pour leur donner plus de plasticité. Les proportions les plus habituelles sont 60 pour 100 d'argent et 40 pour 100 d'étain, et une dose de mercure suffisante. D'autres préfèrent la formule suivante :

Argent	500 parties.
Étain	500 —
Platine	20 —
Or	10 —

Le mélange étant fondu et coulé en lingot, puis réduit en limaille, on l'amalgame avec un peu de mercure.

7° *Argent et fer.*

Les deux métaux s'allient facilement par la fusion. Mais on ne peut les séparer par la coupellation à l'aide du plomb. Il faut alors employer les acides ou la fusion avec le borax et le nitre, ou encore faire fondre l'alliage avec du sulfure de plomb, puis soumettre l'argent plombifère à la coupellation.

8° *Argent et manganèse.*

Ces alliages s'obtiennent, d'après Berthier, en chauffant ensemble de l'argent mélangé d'oxyde rouge de manganèse avec un peu de charbon et de borax.

L'alliage contenant 76, 3 pour 100 d'argent et 23,7 pour 100 de manganèse correspond à la formule Ag Mn ; il est blanc, légèrement gris, tenace et malléable. La coupellation en sépare complètement l'argent.

9° *Argent et nickel.*

D'après Berzélius, lorsqu'on fait fondre ensemble par parties égales du nickel et de l'argent, en laissant le creuset refroidir lentement, on obtient deux couches métalliques séparées, dont l'inférieure est de l'argent contenant un peu de nickel et dont la supérieure et du nickel faiblement argentifère. Cependant, Berthier a obtenu un alliage de 86,5 pour 100 d'argent et 13,5 pour 100 de nickel en fondant ensemble, 5 grammes d'argent en poudre, 6 grammes d'oxyde de nickel pur, et 16 grammes de flux blanc. Cet alliage est blanc, légèrement gris, capable d'acquérir un beau poli, et magnétique.

Le cobalt se combine aussi à l'argent, mais plus difficilement.

10° *Argent, cuivre et platine.*

Ces alliages triples sont employés pour certains usages par les bijoutiers.

11° *Argent, cuivre, étain et or.*

Ces alliages sont très durs ; on les a employés à différentes époques pour la fabrication des monnaies et médailles.

12° *Argent, cuivre, étain et arsenic.*

On a proposé l'emploi de ces alliages pour la fabrication des miroirs du télescope.

13° *Argent, cuivre et nickel.*

On a bien souvent préconisé l'emploi d'alliages formés d'argent, de cuivre et de nickel. En adoptant un mélange formé de 20 parties d'argent, 25 à 31 parties de nickel, et le reste de cuivre (sur 100 parties), on pourrait obtenir des alliages très durs et très malléables. On a également proposé d'ajouter à ces alliages quelques millièmes ou dix-millièmes de phosphore qui augmente encore leur dureté. Cependant l'emploi de ces corps ne paraît pas avoir passé dans l'usage.

14° *Argent, cuivre, zinc et nickel.*

Le gouvernement suisse a mis en circulation, en 1852, des pièces de monnaie dont la teneur en argent était de 15, 10 et 5 pour 100, et contenant en même temps du cuivre, du zinc et du nickel. Le moins argentifère de ces alliages contenait :

Cuivre	55 pour 100.
Zinc	25 —
Nickel	15 —
Argent	5 —

On a également proposé deux autres alliages dont la composition est :

Argent	20	10
Nickel	20	10
Cuivre	60	60
Zinc	»	20
	100	100

Nous avons rappelé plus haut qu'à la suite d'un travail sur l'homogénéité des alliages ternaires d'argent, de cuivre et de zinc, Peligot avait proposé, pour la fabrication des monnaies divisionnaires, l'adoption d'un alliage contenant :

Argent	835 millièmes.
Cuivre	93 —
Zinc	72 —

15° *Argent, nickel, cobalt et fer.*

Germain Barruel a indiqué, en 1852 (1), qu'en traitant un minerai d'argent de l'Amérique du Sud, il avait obtenu un lingot qui, d'après le mode de traitement et sa blancheur éclatante, devait être de l'argent sensiblement fin. Cepen-

(1) *C. R.*, t. XXXV, p. 759.

dant, voulant en faire l'essai, on éprouva sous la cisaille une résistance telle qu'on ne put la comparer qu'à celle d'un alliage d'argent et de cuivre à 750 millièmes. L'essai donnant pour titre 994 millièmes, on en fit l'analyse complète et on trouva :

3 1/2	millièmes	de fer.
2 »	—	de cobalt.
» 1/2	—	de nickel.

Ces trois métaux, en très petite quantité, donnaient donc à l'argent une résistance anormale, sans lui enlever sa malléabilité.

On a reproduit cet alliage en faisant varier les proportions à volonté pour augmenter ou diminuer la dureté. Dans un des plus durs, les trois métaux étaient en parties égales.

L'auteur de cette observation proposait d'utiliser ces alliages très durs pour la confection des robinets de certains appareils, ou pour celle des médailles dont le relief serait ainsi plus durable.

16° *Argent et chrôme.*

Cet alliage, signalé par Berthier, est peu connu.

17° *Argent et tungstène.*

Berthier a préparé l'alliage 4 AgW et Percy l'alliage 3 AgW. Ces corps sont peu étudiés et ne sont d'aucun usage. Ils sont d'un brun pâle, spongieux et un peu ductiles.

18° *Argent et molybdène.*

Le molybdène paraît se comporter vis-à-vis de l'argent comme le tungstène ; l'alliage est gris, grenu et aigre.

19° *Argent et potassium.*

On peut former cet alliage en ajoutant du potassium à de l'argent fondu. Il peut aussi prendre naissance lorsqu'on chauffe de l'argent avec de la potasse et du charbon ; cependant ce dernier fait a été contesté.

20° *Argent et sodium.*

On peut l'obtenir, avec la composition : 36,32 pour 100 d'argent et 63,68 pour 100 de sodium, en ajoutant 2 parties de sodium à 1 partie d'argent

fondu. La combinaison se fait sans incandescence. L'alliage est malléable et sectile.

Exposé à l'air, il se recouvre d'une couche de soude.

Si on le chauffe à l'air, l'oxydation est beaucoup plus rapide. Si on le plonge dans l'eau, le sodium s'oxyde en produisant une explosion, tandis que l'argent se sépare.

21° *Argent et aluminium.*

C. et A. Tissier ont préparé les alliages d'argent et d'aluminium (1). Il ressort de leurs études que ces corps sont en général plus élastiques, moins cassants, et plus durs que l'aluminium. Leur fusibilité augmente avec la proportion d'argent ; ces changements sont sensibles, même avec 4 ou 5 pour 100 d'argent.

22° *Argent et magnésium.*

On a préparé des alliages d'argent et de magnésium à 10 et 20 pour 100 d'argent. Ils n'ont aucun usage.

23° *Argent et arsenic.*

On connait un certain nombre d'alliages d'argent et d'arsenic, on a décrit leurs propriétés. On les obtient en ajoutant de l'arsenic à de l'argent fondu, en ayant soin d'augmenter un peu la dose d'arsenic pour compenser les pertes par oxydation.

Gehlen a préparé un alliage Ag^4As, qui est compact et gris métallique. La combinaison se fait avec incandescence.

Berthier a décrit un alliage contenant 14,8 pour 100 d'arsenic, gris, cristallin, fusible, indécomposable par la chaleur. On peut l'obtenir en chauffant de l'argent avec de l'acide arsénieux et du flux blanc.

Guetier a décrit un alliage très voisin du précédent, contenant 14 pour 100 d'arsenic.

En ajoutant à 300 parties d'argent fondu 200 parties d'arsenic, on a obtenu un alliage contenant :

	Trouvé.	Calculé pour Ag^3As.
Argent................	81,46	81,20
Arsenic................	18,54	18,80
	100,00	100,00

Ces alliages s'oxydent, lorsqu'on les chauffe à l'air, en fournissant de l'acide arsénieux, et peut-être un peu d'arséniate d'argent.

(1) *C. R.*, t. XLIII, p. 885.

24° *Argent et antimoine.*

On rencontre dans la nature, sous le nom de *discrase*, un antimoniure d'argent, de composition assez variable, renfermant de 72 à 84 pour 100 d'argent. Il forme des masses grenues ou des cristaux d'un blanc d'argent, quelquefois noirs ou jaunes à la surface. Sa densité varie de 9,4 à 9,8. Il cristallise en prismes orthorhombiques dont l'angle *mm* est de 119°59′ et l'angle $b^1\ b^1$ de 132°42′.

Les différents alliages d'argent et d'antimoine qui ont été préparés artificiellement par le mélange et la fusion des deux métaux ont pour formule :

3 Ag,Sb,	soit Ag pour 100...	72,65	et Sb pour 100...	27,35.
4 Ag,Sb,	soit Ag —	77,98	et Sb —	22,02.
6 Ag,Sb,	soit Ag —	84,16	et Sb —	15,84.

L'alliage ainsi obtenu est toujours aigre ; il se décompose aisément par la fusion à l'air, l'antimoine étant converti en oxyde qui se sublime et s'échappe sous forme de fumées.

La formation de ces alliages, du moins de ceux qui contiennent plus d'argent que d'antimoine, est accompagnée d'une diminution de volume.

Voici les densités de quelques-uns de ces corps :

Composition pour 100 de chaque alliage.		Densité.	Densité.
Argent.	Antimoine.	Mesurée.	Calculée.
98,0	2,0	10,429	10,355
95,5	4,5	10,319	10,213
90,3	9,7	10,148	9,932
83,5	16,5	9,933	9,587
76,2	23,8	9,777	9,241
73,4	26,6	9,691	9,116
70,0	30,0	9,515	8,768
65,0	35,0	9,243	8,759
59,1	40,9	8,930	8,524
54,4	45,6	8,701	8,346
50,1	49,9	8,530	8,189

CHAPITRE VIII

OXYDES, SULFURES, SÉLÉNIURES, TELLURURES D'ARGENT AUTRES COMPOSÉS BINAIRES

Nous étudierons dans ce chapitre les combinaisons binaires que forme l'argent en s'unissant avec les métalloïdes de la famille de l'oxygène et quelques autres composés binaires. Nous réserverons les sels haloïdes pour le chapitre suivant.

Bien qu'on ne connaisse pas la chaleur de formation du tellurure d'argent, on peut, par analogie, admettre qu'elle est voisine de celle du sulfure et du séléniure, et remarquer que les combinaisons formées par l'argent avec les métalloïdes de la famille du soufre sont formées à partir des éléments en dégageant très peu de chaleur.

Ainsi :

Ag sol. + O gaz. = AgO sol. = + 3Cal,5.
Ag sol. + S sol. = AgS sol. = + 1Cal,5.
Ag sol. + Se met. = Az Se crist. = + 2Cal,36.
Ag sol. + Se met. = Ag Se précipité = + 1Cal,24.

Ces nombres sont de beaucoup inférieurs à ceux qui correspondent aux métaux proprement dits :

Cuivre.........	CuO + 21,0	CuS + 5,1
Mercure.......	HgO + 15,5	HgS + 9,9

et surtout sont beaucoup plus petits que ceux qui expriment la chaleur de formation des oxydes et des sulfures des métaux alcalins à côté desquels on a souvent proposé de placer l'argent :

Sodium........	NaO + 50,1	NaS + 44,2

Ces faibles chaleurs de formation expliquent bien des réactions de ces composés et peuvent être considérées comme un caractère général de ces combinaisons de l'argent.

Nous diviserons naturellement ce chapitre en quatre parties dans lesquelles nous examinerons successivement les oxydes, les sulfures, les séléniures, et les tellurures.

PREMIÈRE PARTIE

OXYDES D'ARGENT

La plupart des ouvrages de chimie générale admettent l'existence de trois oxydes d'argent :

$$Ag^2O \qquad AgO \qquad AgO^2.$$

c'est-à-dire d'un sous-oxyde, d'un protoxyde, et d'un bioxyde ou peroxyde, chacun d'eux pouvant en outre former, en se combinant avec l'eau, au moins un hydrate.

Cependant, lorsqu'on examine avec soin les mémoires originaux, il est difficile d'arriver à une conviction complète et de ne pas conserver quelques doutes au sujet de deux de ces oxydes, le sous-oxyde et le peroxyde ; du moins, s'ils existent, leur composition n'est-elle pas absolument établie.

Quant au protoxyde AgO, c'est un des oxydes métalliques les mieux connus.

En admettant, au moins provisoirement, l'existence de ces trois oxydes, nous diviserons cette première partie en trois sections, chacune d'elle étant consacrée à l'étude d'un de ces oxydes.

PREMIÈRE SECTION

SOUS-OXYDE D'ARGENT.

Déjà, en 1789, Berthollet (1) remarqua que lorsqu'on mêle l'oxyde d'argent avec l'ammoniaque, une partie seulement se dissout, sans qu'on observe le dégagement d'aucun gaz, et il reste, au bout de quelques heures, une poudre noire qui est de l'argent fulminant ; la liqueur surnageant cette poudre étant soumise à l'ébullition, il s'en dégage de l'azote, et il se forme des petits cristaux qui sont opaques et ont un éclat métallique ; ils fulminent lorsqu'on les touche, même s'ils sont humides. Berthollet considère ces cristaux comme étant formés par l'ammoniaque et par un oxyde d'argent moins oxygéné que celui du nitrate d'argent. Cependant il ne dit pas précisément s'il croit ces cristaux différents de la poudre noire. C'est le premier travail où nous rencontrons cette opinion que l'argent peut former deux oxydes, l'un, l'oxyde ordinaire, celui du nitrate, l'autre qui contient moins d'oxygène.

Quelques années plus tard, en 1818, Faraday (2) publia un mémoire principale-

(1) *Ann. de chim.*, t. I, p. 55.
(2) *Ann. chim. phys.*, t. IX, p. 107 (1818).

ment consacré à l'argent fulminant et qui renferme quelques faits nouveaux au sujet du sous-oxyde d'argent.

D'après ce savant, la dissolution de l'oxyde d'argent ordinaire dans l'ammoniaque, se recouvre, lorsqu'on l'expose à l'air, d'une pellicule brillante. Si on l'enlève, elle est remplacée par une nouvelle, jusqu'à ce que la presque totalité du métal soit séparée. Faraday fit l'analyse de cette pellicule en la décomposant par la chaleur, et recueillant le gaz oxygène. Il trouva ainsi :

7,5 d'oxygène et environ 150 d'argent.

ces proportions correspondent à la formule

$$Ag^3O^2.$$

Cet oxyde nouveau paraît gris et très brillant par réflexion ; il est jaune brillant par transmission à travers les pellicules très minces.

Faraday consacre la fin de son mémoire à l'étude de l'argent fulminant de Berthollet. Nous reviendrons, en parlant de l'azoture d'argent, sur cette partie de son travail, où ses idées sont d'ailleurs assez difficiles à suivre. Il paraît cependant résulter d'une étude attentive de son mémoire qu'il admet comme possible, sinon comme démontrée, l'existence de trois oxydes d'argent, un protoxyde (celui du nitrate), un sous-oxyde (celui décrit précédemment), et un peroxyde qui formerait l'argent fulminant en se combinant avec l'ammoniaque.

C. Weltzien obtint, en 1866 (1), de l'oxyde d'argent à l'état de dissolution, en faisant agir l'argent métallique sur l'eau oxygénée *parfaitement neutre*. En introduisant dans la liqueur une lame d'argent bien décapée, on la voit se couvrir de bulles d'oxygène. En même temps, une partie de l'argent se dissout avec « une valeur de substitution $Ag^2 = 216 = H$ ». La lame se recouvre d'un enduit blanc grisâtre, en même temps qu'il se dépose une très petite quantité d'un précipité gris-bleu. L'auteur pense que la réaction principale peut s'écrire :

$$Ag^2 + HO^2 = Ag^2O.HO.$$

Ag^2O, HO serait de l'hydrate argenteux soluble, qui reste en partie en dissolution et en partie sur la lame d'argent à l'état d'enduit blanc. Quant au précipité gris-bleu, l'auteur pense que c'est peut-être du peroxyde formé aux dépens de l'oxygène de l'air :

$$O + HO^2 + Ag = HO + AgO^2.$$

nous reviendrons sur cette hypothèse.

La dissolution d'hydrate argenteux se colore à l'air en prenant une teinte

(1) *C. R.*, t. LXIII, p. 1140 (1866).

rouge brun très analogue à celle des solutions de sels cobalteux, et présente un léger trouble dû à la séparation d'argent métallique très divisé.

Lorsqu'on évapore la solution d'hydrate argenteux, on obtient une substance incolore qui se montre cristalline sous le microscope. Cette substance traitée par l'eau se dissout en laissant de l'argent. Ce dernier est séparé sous forme de cristaux qui paraissent rouges et transparents sous le microscope. La liqueur filtrée renferme de l'hydrate argentique (AgO, HO).

La dissolution d'hydrate argenteux donne avec l'hydrate de potasse un précipité brun noir (oxyde argenteux Ag^2O ?) ; avec l'acide chlorhydrique, il se forme, après un certain temps, un précipité de chlorure d'argent et d'argent métallique, ce dernier demeurant insoluble lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque au mélange.

Cette même dissolution d'hydrate argenteux n'est pas précipitée par l'hydrogène sulfuré ; à l'évaporation, il s'en sépare de l'argent métallique.

Si l'on emploie de l'oxyde d'argent (AgO ou AgO, HO) à la place de la lame d'argent, l'eau oxygénée décompose d'abord l'oxyde avec dégagement d'oxygène, puis il se forme de l'hydrate argenteux, par l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'argent très divisé ; la réaction est alors la même qu'avec la lame d'argent.

Comme on le voit, à la lecture des travaux précédents, que nous avons dû citer presque textuellement, les résultats obtenus ne sont pas très concordants et ne suffisent pas pour amener la conviction.

D'autre part Wœhler a publié dans les *Annales de Liebig*, en 1839 et en 1860, deux mémoires, le premier en son nom, le second au nom de plusieurs autres chimistes, dans lesquels la question est abordée par une méthode très différente. Les sels de protoxyde d'argent (AgO) sont réduits par l'hydrogène ; il se forme de l'eau, et il reste un produit coloré qui paraît être un sel du sous-oxyde d'argent. Examinons séparément ces deux mémoires.

Dans son premier travail, Wœhler (1) fait agir l'hydrogène sur des sels de protoxyde d'argent (AgO) des acides mellique, citrique, oxalique, et succinique.

Lorsqu'on soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec, à 100 degrés, le sel de protoxyde d'argent de l'acide mellique, sa couleur blanche devient très rapidement noire en même temps que de l'eau se dégage. La réduction est terminée lorsque l'eau cesse de se condenser en avant du tube. Le sel est alors brun foncé et se dissout dans l'eau avec une couleur brune. La perte de poids correspond exactement à la moitié de l'oxygène primitivement contenu dans l'oxyde d'argent du sel ; le nouvel oxyde aurait donc la formule Ag^2O.

La dissolution brune de sel modifié n'est pas stable en présence de l'air ; au bout de peu de temps il se dépose un miroir d'argent métallique, tandis que la liqueur se décolore, et ne contient plus que du sel d'argent non modifié dissous dans un excès d'acide.

La réaction précédente est au moins aussi nette avec le citrate d'argent. Lorsqu'on soumet ce sel à l'action de l'hydrogène sec à 100 degrés, la masse

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XXX, p. 1 (1839).

devient de couleur brun foncé; la réaction se produit même sans qu'il soit besoin de chauffer.

Le sel modifié est acide; c'est un mélange de citrate de sous-oxyde d'argent et d'acide citrique libre. En effet, si nous prenons deux molécules du citrate d'argent, et trois équivalents d'hydrogène, on obtient un équivalent d'acide citrique libre et un équivalent de sous-oxyde d'argent conformément à l'équation:

$$2C^{12}H^5Ag^3O^{14} + H^3 = C^{12}H^8O^{14} + C^{12}H^5Ag^6O^{14}.$$

Après lavage et dessication, le sel d'oxydule d'argent forme une poudre brun foncé. Sous l'action de la chaleur, il se décompose avec une faible explosion, comme le ferait le citrate d'argent ordinaire. Il contient 76 pour 100 d'argent, ce qui correspond à peu près à la formule :

$C^{12}H^5Ag^6O^{14}$, qui exige 77,42 pour 100 d'argent.

Le citrate de sous-oxyde d'argent se dissout très lentement dans l'eau, en donnant une liqueur rouge. La dissolution s'altère peu à peu en fournissant un dégagement de gaz et un dépôt de paillettes d'argent métallique. La liqueur rouge précipite, par la potasse, en se décolorant, une poudre noire.

Ce corps noir peut-être desséché, au-dessous de 100 degrés, c'est l'oxydule d'argent Ag^2O; à 100 degrés il perd tout son oxygène et se réduit à l'état métallique. Les acides oxygénés le dédoublent en argent et oxyde ordinaire AgO; l'argent se précipite et l'oxyde AgO forme un sel. L'ammoniaque produit la même transformation. Ces caractères pourraient faire penser que cet oxydule est simplement un mélange d'oxyde ordinaire et d'argent, AgO + Ag; dans tous les cas, ils ne permettent pas de rien affirmer.

L'acide chlorhydrique change l'oxydule noir Ag^2O en une matière brune; on obtient cette même matière brune lorsqu'on précipite par l'acide chlorhydrique la dissolution rouge de citrate d'oxydule. Mais dans l'un et l'autre cas, le produit brun pourrait être soit un sous-chlorure Ag^2Cl, soit un mélange à équivalents égaux de chlorure ordinaire AgCl et d'argent. Lorsqu'on chauffe ce corps, il fond vers 260 degrés en fournissant de l'argent et du chlorure d'argent AgCl qui se séparent; l'ammoniaque produit à froid le même dédoublement, l'argent se dépose et le chlorure entre en dissolution.

L'oxalate d'argent devient jaune brun lorsqu'on le chauffe à 100 degrés dans un courant d'hydrogène pur et sec; mais la décomposition est limitée à cette température; on ne peut même pas la rendre plus complète en chauffant davantage, car à 140 degrés il se produirait une explosion très violente.

Le succinate d'argent devient jaune à 100 degrés dans un courant d'hydrogène; en chauffant à quelques degrés au-dessus la moitié de l'acide succinique se sublime, et on obtient un succinate jaune d'oxydule d'argent, insoluble dans l'eau.

Cependant l'oxyde d'argent pur (AgO) traité de la même manière par l'hydrogène pur à 100 degrés ne fournit pas d'oxydule ; il se transforme immédiatement en argent métallique.

Dans son second mémoire (1), Wœhler décrit le molybdate, le tungstate, le chromate d'oxydule d'argent, et quelques autres sels.

Le molybdate d'oxydule d'argent a été obtenu et analysé par Reutenberg. On le prépare par réduction au moyen de l'hydrogène pur du molybdate d'oxyde d'argent en dissolution neutre, à la température ordinaire. Cependant dans ces conditions, la transformation n'est pas complète, et le corps obtenu est amorphe. Il vaut mieux faire une dissolution saturée du molybdate d'oxyde dans l'ammoniaque moyennement concentrée et y faire passer l'hydrogène à 90 degrés environ; le produit est alors plus pur.

C'est une poudre noire, lourde, cristalline et brillante; on y reconnaît des octaèdres réguliers très nets.

Si l'on chauffait un peu au-dessus de 90 degrés, on aurait de l'argent réduit.

Le sel d'oxydule traité par la potasse donne du molybdate de potasse et de l'oxydule d'argent noir.

Analyse.	I.	II.	III.	Calculé.
Ag........	59,66	58,81	58,69	59,36
Mo........	24,50	25,78	25,96	25,26
O.........	15,84	15,41	15,35	15,37

Le tungstate d'oxydule d'argent a été obtenu aussi par Reutenberg, par l'action de l'hydrogène à la température ordinaire sur la dissolution neutre de tungstate d'oxyde d'argent. C'est aussi une poudre noire, cristalline, brillante, dans laquelle on reconnaît au microscope des facettes brillantes.

L'acide azotique l'attaque en dissolvant l'argent et laissant un résidu d'acide tungstique.

La potasse au contraire dissout l'acide et laisse un résidu d'oxydule d'argent noir.

Analyse.	I.	II.	Calculé.
Oxydule d'argent....	49,08	48,84	49,15
Acide tungstique....	49,10	50,10	50,85
	98,18	98,94	100,00

Le chromate d'oxydule d'argent peut s'obtenir aussi en faisant passer un courant d'hydrogène dans une dissolution de chromate d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, à la température ordinaire. Si l'on chauffait, à 50 degrés, l'argent serait complètement réduit. Déjà à froid il y a toujours une réduction plus complète, et Reutenberg n'a pas obtenu ce sel exempt d'argent métallique.

L'arséniate d'argent, le phosphate et l'oxalate donnent lieu à des transformations analogues soit sous l'influence de l'hydrogène, soit sous l'action réductrice du sulfate de protoxyde de fer. Mais les phénomènes sont moins nets, et le produit est souvent mélangé d'argent métallique.

Enfin, Geuther a remarqué que l'hydrate cuivreux noircit sous l'influence de l'azotate d'argent, sans doute à cause de la production d'oxydule d'argent.

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXIV, p. 119 (1860).

Dans ces dernières années, la préparation du sous-oxyde d'argent et de ses sels a fait l'objet de nombreux travaux.

Von der Pfordten (1) a remarqué que les solutions d'azotate et de sulfate d'argent peuvent être réduites par l'acide phosphoreux ou par l'acide sulfureux. Une dissolution concentrée d'azotate d'argent, même additionnée d'acide azotique, se colore eu ronge brun, par l'addition d'acide phosphoreux, lentement à froid, plus rapidement au bain-marie. Quand elle est devenue trés colorée, il se dépose une poudre noire. La même coloration rouge s'observe lorsqu'on ajoute des cristaux de bisulfite de soude à une solution acide d'azotate d'argent.

Dans un second mémoire beaucoup plus étendu (2), le même auteur décrit la préparation de plusieurs combinaisons argenteuses, et notamment de l'oxyde et du sulfure.

Von der Pfordten recommande, comme agents de réduction, l'acide tartrique et l'acide phosphoreux.

Avec l'acide tartrique, voici le procédé suivi: Dans plusieurs grandes capsules, on met, pour chacune, 1,500 grammes d'eau, puis 20 centimètres cubes d'une dissolution de tartrate de soude à 125 grammes par litre. On verse ensuite dans chaque capsule 2 grammes de nitrate d'argent, et on agite jusqu'à éclaircissement, puis 2 centimètres cubes d'une lessive de soude à 40 grammess par litre, on agite encore et on laisse reposer cinq heures. On décante alors dans une autre capsule, en laissant au fond de la première un précipité noir, très fin, que l'on conserve avec un peu d'eau mère. Le liquide décanté recueilli dans une autre capsule est de nouveau traité de la même manière par 2 centimètres cubes de soude. On peut ainsi opérer quatre fois de suite sur chaque liqueur.

Les précipités noirs sont formés par des sels argenteux d'acides organiques; on les réunit et on les lave avec une dissolution étendue de sulfate de soude.

Avec l'acide phosphoreux, on peut préparer facilement l'oxyde et le sulfure argenteux.

Oxyde argenteux. — On dissout 10 grammes de nitrate d'argent dans 20 centimètres cubes d'eau, et on ajoute de l'ammoniaque en agitant, jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement limpide; on refroidit, puis on verse goutte à goutte 4 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide phosphoreux (1 partie de PhO^3, 3HO dans 2 parties d'eau); on laisse déposer le précipité noir, on le filtre à la trompe, et on traite la liqueur filtrée de la même manière. Les deux précipités sont alors réunis et agités avec une lessive alcaline, et lavés à l'eau distillée. Le produit obtenu est l'oxyde argenteux Ag^2O.

Von der Pfordten le décrit comme une poudre noire amorphe qui se lave facilement et ne passe pas à travers les filtres. Dans le vide sec il se dessèche, mais se décompose en perdant un peu d'oxygène. Plusieurs analyses d'un composé sec ont donné de 1 à 2, 5 pour 100 d'oxygène, au lieu de 3,58 (calculé pour la formule Ag^2O). Cependant le sous-oxyde humide contient bien 2 équivalents d'argent pour 1 d'oxygène, d'après les analyses.

(1) *Berichte*, t. XVIII, p. 1407, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 887 (1886).
(2) *Berichte*, t. XX, p. 1458, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 258.

Les caractères principaux de l'oxyde humide sont les suivants : L'acide chlorhydrique le transforme en argent et chlorure ; l'ammoniaque et l'acide acétique ne l'attaquent pas. Les acides phosphoreux et sulfureux ne réagissent pas à froid, mais le réduisent complètement à chaud. Le permanganate de potasse seul produit une matière noire floconneuse ; en présence d'acide sulfurique, il y a dissolution parfaite. L'eau oxygénée n'agit pas à froid ; l'alcool le réduit lentement ; le mercure, agité avec le sous-oxyde, ne lui enlève pas d'argent.

Il est très légèrement soluble dans l'eau qu'il colore légèrement en vert ; la dissolution est neutre, ne précipite ni par la soude ni par l'acide chlorhydrique, donne du chlorure par l'eau régale et un précipité brun par l'hydrogène sulfuré. L'eau distillée dédouble à la longue le sous-oxyde en métal et oxygène.

Sulfure argenteux. — Le sous-oxyde d'argent traité par un sulfure alcalin se change en sulfure argenteux. C'est aussi une poudre noire, facile à laver, se desséchant complètement dans le vide sec, sans décomposition. Il correspond exactement à la formule Ag^2S.

Le sous-sulfure d'argent ne peut être confondu ni avec le sulfure ni avec l'argent métallique et se distingue nettement d'un mélange de ces deux corps. Il ne cède ni soufre au sulfure de carbone, ni argent au mercure ; il est insoluble dans l'ammoniaque, dans les alcalis et dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus. Il se dissout à froid dans l'acide nitrique concentré, sans dépôt de soufre.

L'acide chlorhydrique concentré froid le dissout, et la liqueur précipite en noir par l'eau. Si la dissolution est faite à chaud, elle précipite en blanc par l'addition d'eau. Le cyanure de potassium concentré le dissout.

L'eau froide le dédouble lentement en sulfure AgS et argent métallique.

Ces conclusions de Von der Pfordten ont été combattues récemment par Bailey (1) qui n'a pas apporté dans la discussion d'expériences nouvelles, et par Friedheim (2). Ce dernier a répété toutes les opérations indiquées par Von der Pfordten, et est arrivé à cette conclusion que le prétendu oxyde argenteux n'est autre que de l'argent métallique très divisé, mélange d'oxyde argentique et d'une trace de matière organique. Il fait remarquer que l'argent métallique très divisé s'attaque même à froid par le permanganate de potasse en dissolution sulfurique, et que ce caractère ne peut servir à distinguer l'argent du sous-oxyde.

Von der Pfordten (3) répond dans un autre mémoire que la dissolution de l'argent par le permanganate en solution sulfurique n'a pas lien en l'absence d'oxygène libre, et qu'elle est toujours très lente, tandis que son sous-oxyde s'attaque instantanément et peut être dosé par ce réactif. En outre, il fait remarquer que le sous-oxyde obtenu ne contient aucune trace de carbone et que l'action du mercure n'enlève pas d'argent métallique. Il maintient donc ses premières conclusions.

(1) *Chem. news.*, 1887, p. 263.
(2) *Berichte*, t. XX, p. 2554, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, p. 201.
(3) *Berichte*, t. XX, p. 3375, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, p. 483.

Enfin, dans un dernier mémoire, Friedheim (1) décrit des expériences qui montrent que l'argent très divisé est instantanément dissous par le permanganate sulfurique, même à l'abri de l'oxygène, et que l'argent très divisé peut, lorsqu'il est intimement mélangé à d'autres substances, résister presque complètement à l'amalgamation. Il maintient donc complètement ses objections.

Citons encore, sur la question des combinaisons argenteuses un travail de Drechsel (2) signalant la décoloration en rougeâtre foncé que prend une solution ammoniacale d'argent additionnée de peptone et abandonnée à elle-même, et un mémoire de Muthmann (3) dans lequel cet auteur critique les expériences de Rautenberg (4).

D'après Muthmann, les octaèdres noirs, très brillants, qu'on obtient par un courant d'hydrogène dans une solution ammoniacale de molybdate d'argent ne sont pas formés par du molybdate argenteux, d'après l'équation :

$$2(AgO,MoO^3) + H = HO + Ag^2O,2MoO^3.$$

Il rappelle que Debray a montré (5) que le molybdate argentique se dissout dans l'ammoniaque aqueuse et donne par évaporation des octaèdres réguliers montrant souvent les faces a^3 et a^1. Les octaèdres noirs obtenus par le procédé de Rautenberg sont tout à fait semblables comme forme aux octaèdres de molybdate argentique. Ils sont solubles dans l'ammoniaque avec résidu d'argent métallique noir. Les cristaux noirs examinés au microscope ont montré l'argent très divisé à l'état d'inclusion et non de combinaison, la masse englobante étant parfaitement transparente. Muthmann remarque en outre que les résultats des analyses ne prouvent rien, car les deux formules AgO, MoO^3 ou Ag^2O^2, Mo^2O^6 et Ag^2O, Mo^2O^6 sont très voisines, les deux poids moléculaires étant 376 et 368 pour le même poids d'argent et de molybdène ; les différences ne peuvent donc être appréciées. Les mêmes remarques s'appliquent aux bitungstate et bichromate argenteux.

Muthmann passe ensuite à la critique des anciennes expériences de Wœhler et de Von Bibra et montre que l'action de l'hydrogène sur le citrate argentique ne donne pas de citrate de sous-oxyde, l'argent étant simplement en suspension dans les liqueurs, et non dissous ou combiné. Il pense que dans les liqueurs rouges contenant ces pseudo-sels argenteux, l'argent forme une sorte d'émulsion ou de quasi-dissolution analogue à celle que donne l'hydrate ferrique et d'autres composés. Il conclut de ses recherches que les prétendues combinaisons argenteuses ne sont que des mélanges d'argent métallique avec des combinaisons argentiques.

Plus récemment, Bailey (6) a repris encore la question des combinaisons argenteuses, et répété les expériences de Wœhler et de Paradray sur la formation du citrate argenteux et des oxydes Ag^2O et Ag^2O^3 ; il n'a pu obtenir que

(1) *Berichte*, t. XXI, p. 307, et *Bull. Sos. chim.*, t. XLIX, p. 936.
(2) *Berichte*, t. XX, p. 1455, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 258.
(3) *Berichte*, t. XX, p. 983, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 131.
(4) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXIV, p, 119.
(5) *C. R.*, t. LXVI, p. 735.
(6) *Chem. Soc.*, t. LI, p. 416 et *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 536.

des mélanges renfermant de l'argent métallique et aucun composé chimique défini.

Enfin, il y a quelques mois, Von der Pfordten (1), examinant les critiques qui lui auraient été adressées par Friedheim, a été amené à considérer le corps qu'il avait décrit précédemmeut sous le nom de sous-oxyde d'argent comme un hydrate d'argent Ag^2,HO. Il recommande de préparer ce composé au moyen de l'acide tartrique, suivant son procédé. Lorsque le produit noir a subi des lavages à la soude et à l'ammoniaque alcooliques, il est parfaitement exempt de matières organiques, mais il renferme toujours des quantités variables d'argent métallique provenant d'une altération. Si, au contraire, le corps noir n'a subi aucun lavage alcalin, il est inalteré, mais toujours souillé d'un peu de matières organiques. Comme on ne parvient pas à mieux purifier la matière soumise à l'analyse, l'auteur discute les analyses des deux variétés de produits ; il en conclut que la substance, à l'état de pureté, serait constituée par l'union de quatre atomes d'argent, soit 96 pour 100, avec une molécule d'eau, soit 4 pour 100 ; ce serait un *hydrate d'argent* Ag^4,K^2O^2 ou Ag^2,KO.

Les acides agissent sur ce composé en le deshydratant et laissant de l'argent métallique en éponge. Avec les oxydants, notamment le permanganate de potasse, même en solution alcaline, l'oxydation est beaucoup plus facile que pour l'argent métallique. L'eau oxygénée concentrée réagit même à froid.

En résumé, ce corps se comporte toujours comme un composé d'eau et d'argent, et jamais comme une combinaison d'oxyde d'argent. La deshydratation se fait à la température ordinaire par des lavages prolongés à l'eau ou avec des solutions salines indifférentes ; elle a lieu très rapidement lorsqu'on chauffe ce corps à 110 degrés, lentement à 100 degrés.

Von der Pfordten pense que toutes les fois que l'on réduit un sel d'argent, les précipités noirs obtenus contiennent cet hydrate d'argent, plus ou moins mélangé d'argent anhydre. La constitution de ce corps serait analogue à celle proposée récemment pour le composé PL^4,H^2O^2 que l'on considérait comme un sous-oxyde de phosphore.

Il résulte de ces faits et de ces expériences contradictoires que la question de l'existence des combinaisons argentines n'est pas encore complètement élucidée, et que de nouvelles recherches sont encore nécessaires dans cette voie.

DEUXIÈME SECTION.

OXYDE D'ARGENT.

C'est l'oxyde appelé communément protoxyde, AgO. Son existence est incontestable, et c'est à cet état que l'argent se trouve uni aux acides pour former la plupart de ses sels oxygénés. C'est un des oxydes métalliques les mieux connus.

(1) *Bericht*,, t. XXI, p, 2288 et *Bull*, *Soc chim.*, 3e série, t. I, p. 187.

La formation du protoxyde d'argent AgO dégage très peu de chaleur, $+3^{Cal},5$ pour 1 équivalent en grammes (116 g.), nombre beaucoup plus faible que ceux qui représentent l'oxydation de la plupart des métaux usuels. Aussi remarquons-nous que ce métal est difficilement oxydable; tandis que le zinc ($Zn + O = + 43^{Cal},2$) et le cuivre ($Cu + O = + 19^{Cal},2$) s'oxydent encore en présence de l'air humide et se recouvrent, dans les conditions ordinaires où nous les employons, d'une couche d'oxyde, l'argent ne change pas d'aspect et ne perd pas son beau brillant métallique, ni dans l'air sec, ni dans l'air humide.

Nous retrouverons la même propriété pour deux autres métaux, le platine et l'or qui sont également inaltérables dans l'air atmosphérique et dont les oxydes sont formés soit avec un faible dégagement de chaleur, soit même avec absorption ($Pt + O = + 7^{Cal},5$ et $Au^2 + O^3 = - 5^{Cal},6$, soit $- 2^{Cal},8$ pour Au). Ces trois métaux constituent le groupe des métaux dits précieux que l'on ferait peut-être mieux d'appeler métaux peu oxydables; on pourrait y joindre le palladium et le mercure, bien que la chaleur de formation de leurs oxydes soit déjà notablement supérieure et, par suite, leur oxydation plus facile ($Pd + O + HO = + 10^{Cal},0$ et $Hg + O = + 15^{Cal},5$) (1).

Cependant l'ozone humide oxyde très rapidement l'argent; une lame mince de ce métal introduite dans un flacon d'ozone avec une ou deux gouttes d'eau se recouvre rapidement d'une couche brune d'oxyde, à la température ordinaire. Mais ici la réaction devient possible à cause de la destruction de la molécule d'ozone; on sait en effet que :

$$O + O^2 = O^3 = - 14^{Cal},8,$$

soit : $- 4^{Cal},9$ pour 1 équivalent d'oxygène transformé en ozone, et $+ 4^{Cal},9$ pour 1 équivalent d'oxygène régénéré; l'oxydation de l'argent dans ces conditions dégage donc : $+ 3^{Cal},5 + 4^{Cal},9 = + 8^{Cal},4$; c'est un nombre déjà supérieur à celui qui représente l'oxydation du platine par l'oxygène ordinaire.

Beaucoup de personnes pensent que l'argent inoxydable à froid dans l'air ou dans l'oxygène secs ou humides, peut se transformer en oxyde lorsque l'air ou l'oxygène agissent à une température élevée, particulièrement dans l'opération de la coupellation. Dans cette réaction, l'air est introduit, comme nous l'avons expliqué, en grand excès, au moyen de tuyères, à la surface d'un bain métallique porté à une température supérieure à celle de la fusion de l'argent (environ 1000 degrés). Cette opinion provient de ce que les métallurgistes ont constaté souvent dans ces opérations une perte d'argent qu'il était en effet naturel d'attribuer à une oxydation à haute température.

On a quelquefois combattu cette opinion en faisant observer que l'oxyde d'argent est très facilement réductible par la chaleur; sa transformation en argent et oxygène, dès qu'on le chauffe un peu au-dessus de 100 degrés, paraît, en effet, contredire cette interprétation. Cependant on pourrait répondre que le

(1) Berthelot a montré que l'air humide suffisait pour oxyder peu à peu le mercure, et que le métal des cuves à mercure des laboratoires à la surface duquel se forme constamment une pellicule d'oxyde doit cette impureté uniquement à l'air humide, indépendamment de toute trace de vapeurs acide ou ammoniacale (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 487).

mercure qui s'oxyde très rapidement en présence de l'air vers 300 degrés donne un oxyde rouge qui, à la même température, se décompose en partie en régénérant le mercure et l'oxygène ; le même fait pourrait se produire pour l'argent. L'expérience directe peut donc seule décider si l'argent est ou n'est pas oxydable dans l'air ou dans l'oxygène, à température élevée. Les expériences de Roswag, que ce savant rapporte dans sa *Métallurgie de l'argent*, répondent négativement jusqu'à la température de 1500 degrés.

« On a placé à plusieurs reprises, dans un four d'essai de coupelle, trois morceaux de plomb argentifère du même poids et de même teneur, en général fort riches en argent (de 7 à 15 pour 100). Après avoir laissé coupeller, comme à l'ordinaire, le premier bouton de plomb dans le four, en marche régulière, on a fait coupeller les deux autres boutons dans les mêmes conditions, mais avec l'addition d'un jet d'oxygène constant, presque pur (96 pour 100), à 1 atmosphère et demie de pression... La coupellation des deux derniers boutons était rapide et la température quelque peu supérieure à celle de la coupellation ordinaire ; l'oxygène promené à droite, à gauche, portait presque au blanc éblouissant (1500 degrés) les points touchés, et cependant les trois boutons d'argent ont exactement pesé le même poids. Le tout dernier des trois n'était retiré, après l'éclair, qu'après dix à vingt minutes d'insufflation prolongée d'oxygène ; son poids était identique à celui des deux premiers (1). »

Ainsi, jusqu'à 1500 degrés, l'argent métallique ne s'oxyde pas, même pendant l'oxydation du plomb à ces hautes températures, il ne se forme pas d'oxyde d'argent. Si l'on retrouve un peu d'argent dans les litharges, le métal n'y est pas à l'état d'oxyde ; il a été entraîné à l'état métallique.

Les pertes peuvent aussi provenir de la volatilisation par entraînement ; bien que le point d'ébullition de l'argent soit bien supérieur à la température de nos fourneaux industriels, la volatilisation peut avoir lieu, dès que l'argent est devenu liquide (vers 1000 degrés), par entraînement, avec les vapeurs de plomb ou de zinc, métaux qui entrent en ébullition vers 1000 degrés. Déjà, dans la distillation des amalgames d'argent, où on ne dépasse pas le rouge sombre, on constate l'entraînement d'un peu d'argent avec le mercure distillé.

Cette question est ainsi complètement résolue au point de vue industriel, et les métallurgistes ne doivent plus craindre, en activant le vent des tuyères, de perdre de l'argent par oxydation dans la coupelle. Mais elle prend plus d'intérêt au point de vue théorique, parce qu'elle se complète par les expériences de Debray sur l'oxydation de l'argent dans la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène.

Ce savant a pu, en effet, oxyder l'argent dans un courant de gaz oxygène, et dans une flamme riche en oxygène à « une très haute température ». Cette température est celle de la flamme du chalumeau, laquelle est voisine de 2500 degrés, d'après les expériences de Deville et de Debray. Dans ces conditions, l'argent entre en ébullition et ses vapeurs condensées sur une plaque de porcelaine sont formées par un mélange d'argent et d'oxyde, le produit étant

(1) Roswag, article MÉTALLURGIE DE L'ARGENT, de l'*Encyclopédie chimique*, p. 19.

en partie soluble dans les acides étendus sans dégagement du gaz et avec formation d'un sel d'argent.

Ces expériences paraissent établir une différence profonde entre l'argent et le mercure dans la manière dont ces deux métaux se comportent en présence de l'oxygène à haute température. Cherchons à préciser cette différence :

Le mercure chauffé à 300 degrés avec l'oxygène forme de l'oxyde de mercure HgO ; mais déjà à cette température cet oxyde se détruit partiellement en régénérant le métal et l'oxygène, réaction inverse qui devient plus complète à mesure que la température s'élève davantage ; c'est un véritable phénomène de dissociation ; la réaction est reversible ; l'action de la chaleur tend à séparer les deux corps que l'affinité chimique tend à réunir, et pour chaque température il existe un équilibre correspondant à des quantités fixes des trois substances (oxyde de mercure, mercure, oxygène).

Avec l'argent, les faits sont bien différents : l'argent ne s'oxyde pas tant qu'il est à l'état solide ou à l'état liquide ; mais dès que la température est assez élevée pour qu'il prenne l'état gazeux, vers 2500 degrés, il se forme de l'oxyde d'argent. Inversement l'oxyde d'argent se détruit un peu au-dessus de 100 degrés en fournissant de l'argent et de l'oxygène. Cette décomposition de l'oxyde n'est pas reversible, au moins dans un intervalle de température considérable ; elle n'est pas progressive et ne présente aucun des caractères de la dissociation. Elle paraît donc tout à fait en contradiction avec la production d'oxyde à 2500 degrés.

La raison de ces différences et de cette anomalie tient sans doute à la différence des états physiques des deux métaux que l'on considère.

Lorsque le mercure s'oxyde, vers 300 degrés, il est très près de son point d'ébullition et le vase qui le contient est en réalité plein d'un mélange de vapeurs de mercure et d'oxygène ; ce sont ces vapeurs qui réagissent, et la chaleur dégagée n'est pas seulement $15^{Cal},5$Hg qui correspond $+$ O gaz, mais $+ 15^{Cal},5 + 7^{Cal},7 = + 33^{Cal},2$ qui correspond à Hg gaz $+$ O gaz. Lorsqu'on décompose l'oxyde de mercure par la chaleur, c'est cette quantité de chaleur $+ 23^{Cal},2$ qu'il faut fournir pour que l'équilibre soit détruit et que le gaz oxygène commence à se dégager.

Au contraire, à des températures relativement basses, voisines de 100, 200 et même 300 degrés, l'argent n'est ni à l'état gazeux, ni même à l'état liquide ; l'argent fondu vers 1000 degrés n'émet pas de vapeurs sensibles. Dans ces conditions, la formation de l'oxyde ne dégage que $+ 3^{Cal},5$ nombre qui correspond à l'argent solide ; ce nombre est très faible ; il explique pourquoi l'oxyde est si facilement réductible par la chaleur seule, immédiatement, complètement, et sans réaction reversible, sans qu'il y ait dissociation.

Nous savons, en effet, qu'il ne suffit pas pour qu'une réaction se produise d'elle-même qu'elle soit exothermique ; il est aussi nécessaire, sinon suffisant, que le nombre positif de calories qui l'exprime ne soit pas trop petit ; à ces températures on aura donc décomposition complète de l'oxyde avec formation d'oxygène et d'argent solide.

Mais si nous considérons les vapeurs d'argent à 2500 degrés, il faudra ajouter à $+ 3^{Cal},5$ le nombre qui représente la chaleur dégagée dans la transfor-

mation de l'argent gazeux en argent solide. Ce nombre ne nous est pas connu, mais il est positif et on peut provisoirement le prendre voisin de celui qui correspond au mercure, soit $+ 7^{Cal},7$. La formation de l'oxyde d'argent dans ces conditions dégagera donc non plus $+ 3^{Cal},5$, mais $+ 3^{Cal},5 + 7^{Cal},7 = +11^{Cal},2$, nombre plus de trois fois aussi grand. On conçoit alors que les deux gaz puissent se combiner.

On peut même ajouter qu'il y a probablement à cette température de 2500 degrés un phénomène de dissociation tout à fait semblable à celui qui se produit vers 300 ou 400 degrés avec le mercure, un certain état d'équilibre existant entre les vapeurs d'argent et d'oxygène et l'oxyde d'argent. L'expérience de Debray paraît l'indiquer ; la plaque de porcelaine refroidissant subitement les vapeurs, il s'y dépose un mélange d'argent et d'oxyde, tandis que l'oxygène se dégage ; si le refroidissement était beaucoup plus lent, on n'aurait plus que de l'argent et de l'oxygène. Ces faits paraissent semblables à ceux observés dans le tube *chaud-froid* de Deville.

D'après un travail récent de H. Le Chatelier (1), la décomposition de l'oxyde d'argent doit obéir aux lois de la dissociation ; à chaque température, l'oxydation du métal ou la décomposition de l'oxyde doit être limitée par une tension fixe de l'oxygène ; cette tension, comme pour tous les composés exothermiques, croît avec la température ; elle varie suivant une fonction exponentielle de la température ; de telle sorte que dans la majeure partie de l'échelle des températures elle est tellement petite ou tellement grande qu'elle échappe à nos procédés habituels de mesure. L'observation de cette tension ne sera possible que dans un intervalle assez restreint de part et d'autre de la température pour laquelle elle est égale à la pression atmosphérique. Cette dernière température peut être calculée en fonction de la chaleur latente de dissociation au moyen de la formule $\frac{T}{L} = 0{,}023$, dont le degré d'approximation ne dépasse pas 10 pour 100. On trouve aussi, en prenant $L = 44$ calories, pour $t = T - 273$ la valeur 327 avec une erreur en plus ou en moins de 60 degrés.

Mais cette conséquence de la théorie ne peut pas être immédiatement vérifiée par l'expérience ; parce que toute réaction chimique possible ne se produit pas nécessairement ; cela n'arrive qu'au-dessous d'une certaine température maxima, qui est très variable d'un système à l'autre. Ainsi, pour que l'hydrogène et l'oxygène commencent à se combiner, il faut une température d'au moins 500 degrés. L'oxydation directe de l'argent ne pourrait se faire qu'à une température supérieure à 327 degrés. Certaines théories sur les équilibres chimiques conduisent à penser que pour deux réactions inverses cette température minima nécessaire doit être la même, que, par exemple, l'oxydation de l'argent et la décomposition de l'oxyde doivent simultanément devenir possibles. Or, on sait que l'oxyde d'argent commence à se décomposer vers 250 degrés ; c'est donc au-dessus de cette température qu'il fallait chercher à oxyder l'argent, vers 300 degrés, par exemple.

Pour vérifier ces conclusions théoriques, Le Chatelier a enfermé dans un

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 342.

tube en verre dur 1 gramme d'argent précipité parfaitement pur, et une certaine quantité de permanganate de potasse destiné à fournir l'oxygène, et séparé de l'argent par un tampon de verre filé. Dans ces conditions, l'oxydation de l'argent est très nette à 300 degrés, tant que la pression de l'oxygène dégagé dépasse 15 atmosphères.

Elle se reconnaît immédiatement à la couleur noire de l'oxyde. La quantité de métal oxydé croît pendant plusieurs jours, mais l'oxydation ne peut devenir complète. La plus forte proportion d'argent oxydé et immédiatement soluble dans l'acide sulfurique étendu a été de 50 pour 100.

Ce chiffre de 15 atmosphères à 300 degrés est une limite supérieure, et la tension de dissociation de l'oxyde est certainement inférieure à 15 atmosphères à cette température. Lorsqu'on cherche à contrôler ce nombre par l'étendue directe de la décomposition de l'oxyde d'argent, on trouve que la réaction est très lente, ce qui enlève aux résultats toute précision. La pression continue à croître pendant trois jours, pour se fixer ensuite aux environs de 10 atmosphères. La valeur exacte de cette tension est donc comprise entre 10 et 15 atmosphères.

Les conditions de formation de l'oxyde d'argent, sur lesquelles nous venons d'insister, sont purement théoriques.

En réalité, lorsqu'on veut obtenir de l'oxyde d'argent, on emploie un procédé indirect : l'argent est oxydé au moyen de l'acide azotique qui passe lui-même à un degré d'oxydation inférieur, tandis que l'oxyde d'argent formé se combine à l'excès d'acide ; c'est l'application de ce procédé général qui consiste à produire une réaction endothermique ou faiblement exothermique, en faisant naître en même temps une réaction fortement exothermique.

L'azotate d'argent une fois formé est ensuite précipité par une base alcaline ou alcalino-terreuse.

$$\text{KO étendu} + \text{AgO,AzO}^5 \text{ diss.} = \text{AgO préc.} + \text{KO,AzO}^5 \text{ diss.} = +8^{\text{Cal}},6.$$

Si l'on emploie la potasse et la soude, on doit s'assurer que ces bases ne contiennent aucune trace de carbonate ou de chlorure ; les dissolutions de chaux ou de baryte qu'on peut employer aussi doivent être tout à fait exemptes du chlorure. Il n'y a pas d'inconvénients à ajouter un excès de précipitant.

Grégory a recommandé un procédé de préparation un peu différent (1).

On se procure du chlorure d'argent qu'on lave par décantation et que l'on couvre sans le sécher avec une lessive de potasse (D= 1,25) ; le tout est porté à l'ébullition jusqu'à coloration complète en noir. On en prend alors un essai que l'on dissout dans l'acide nitrique. S'il se produit une liqueur claire, l'opération est terminée ; dans le cas contraire, on décante la lessive, on broie la masse dans un mortier et on la fait bouillir avec une nouvelle quantité de potasse ; l'oxyde est finalement décanté, lavé à plusieurs reprises par décantation, recueilli et séché.

(1) Berzélius, *Compte rendu annuel*, 5e année, p. 78.

On peut encore préparer l'oxyde d'argent par l'action de la chaleur sur le carbonate d'argent, il suffit de chauffer à 100 degrés; mais, même à cette température, l'oxyde d'argent perd un peu d'oxygène.

L'oxyde d'argent ainsi formé est une poudre d'un gris olivâtre qu'on doit laver avec soin pour la débarrasser de l'excès d'alcali (avec de l'eau privée d'acide carbonique, si l'on a employé la baryte).

Déjà pendant les lavages, l'oxyde d'argent change un peu de couleur et devient brun foncé. Ce changement est plus rapide lorsqu'après l'avoir filtré rapidement on le dessèche à l'étuve entre 60 et 70 degrés. Il est alors complètement sec et anhydre; sa formule est AgO. Ce changement de couleur fait penser qu'il doit exister un hydrate de cet oxyde au moment où il se précipite; mais cet hydrate est trop instable pour qu'on ait pu l'isoler.

L'oxyde anhydre brun foncé ne doit pas être desséché à une température supérieure à 70 degrés. Déjà à 100 degrés il perd un peu d'oxygène (1).

Sa densité est de 7,143.

D'après Rose, sa couleur devient de plus en plus foncée et même tout à fait noire sous l'influence de la lumière solaire directe; il perd un peu d'oxygène (2).

D'après H. Vogel (3), en précipitant 1 gramme de nitrate d'argent par 15 grammes d'hydrate de soude, puis ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à dissolution du précipité d'oxyde et ajoutant de l'eau à la liqueur, on obtient un liquide qui se recouvre d'une pellicule violette à la lumière. Cette croûte paraît au microscope formée par une association de cristaux étoilés qui dérivent d'un système cubique. C'est du protoxyde d'argent AgO.

La chaleur réduit l'oxyde d'argent déjà vers 100 degrés, mais incomplètement; à 250 degrés, la décomposition est totale et très rapide; le résidu est de l'argent solide.

L'hydrogène le réduit complètement, même au-dessous de 100 degrés.

L'oxyde d'argent est un peu soluble dans l'eau, (1/3000 environ); 1 gramme de ce corps se dissout dans 3 litres d'eau (4).

La dissolution aqueuse d'oxyde d'argent est nettement alcaline; elle bleuit le papier de tournesol, brunit le papier de curcuma, verdit le sirop de violette. Elle précipite les dissolutions de chlorures ou de phosphates.

L'oxyde d'argent se dissout sans dégagement de gaz, dans les acides étendus, qu'il neutralise complètement; l'azotate d'argent est neutre aux réactifs colorés.

A l'état humide, il attire l'acide carbonique de l'air. Il se dissout dans les dissolutions d'ammoniaque, de carbonate d'ammoniaque, d'hyposulfite de soude, de cyanures alcalins. Il est insoluble dans les liqueurs alcalines (potasse, soude, baryte).

A froid, l'oxyde d'argent décompose le chlorure de sodium ou de potassium

(1) H. Rose, *Ann. Phys. u. Chem.*, t. LXXXV, p. 317 (1852).

(2) Le produit noir qui se forme est peut-être du sous-oxyde d'argent ou un mélange d'argent et d'oxyde; peut-être même y a-t-il un commencement de décomposition dans l'oxyde desséché à 70 degrés et qui paraît brun noir.

(3) *Jahresber.*, 1862, p. 227.

(4) Bineau, *C. R.* (1855), t. XLI, p. 509.

dissous en formant de la soude libre et du chlorure d'argent qui reste dissous dans l'excès du chlorure alcalin et qu'on peut précipiter en ajoutant de l'eau.

Nous avons vu qu'on pouvait préparer l'oxyde d'argent par la réaction de la potasse sur le chlorure d'argent; mais alors la réaction se fait à chaud. On a, en effet :

$$AgO \text{ sol.} + KCl \text{ diss.} = AgCl \text{ sol.} + KO \text{ diss.} = +20{,}1 - 13{,}7 = +6^{Cal},4,$$

et la réaction inverse :

$$AgCl \text{ sol.} + KO \text{ diss.} = AgO \text{ sol.} + KCl \text{ diss.} = -6^{Cal},4,$$

la première réaction se fait à froid; pour la seconde, il faut chauffer.

L'oxyde d'argent peut s'unir à d'autres oxydes métalliques tels que celui de plomb. Quand on verse de la potasse caustique dans une dissolution d'un sel d'argent préalablement mélangé avec un excès d'un sel de plomb, il se forme un précipité jaune qui paraît avoir pour formule : $AgO,2PbO$.

L'oxyde d'argent se dissout, avons-nous dit, dans l'ammoniaque. Si l'on emploie l'ammoniaque concentrée, il se transforme en un corps noir pulvérulent qui est l'argent fulminant de Berthollet.

Lorsqu'on met l'oxyde d'argent sec en présence d'un excès d'ammoniaque concentrée, une partie seulement se dissout; et il reste, après dix à douze heures, une poudre noire qu'on peut séparer par décantation de la liqueur qui surnage (1).

La poudre noire est l'argent fulminant de Berthollet; si on la comprime avec un corps dur, même sous l'eau, elle détone avec violence. Lorsque l'argent fulminant est sec, il détone au contact d'une barbe de plume. Ce corps a été considéré tantôt comme un azoture, tantôt comme un ammoniure ou un amidure d'argent. Il donne avec l'acide chlorhydrique du chlorure d'argent et du chlorhydrate d'ammoniaque; avec l'acide sulfhydrique, du sulfate d'argent et du sulflydrate d'ammoniaque; avec l'acide sulfurique étendu du sulfate d'argent et du sulfate d'ammoniaque; il se dégage en même temps une certaine quantité d'azote.

La liqueur décantée fournit par l'action de la chaleur, lorsqu'on la fait bouillir dans une cornue, une poudre cristalline formée de petits cristaux opaques et à éclat métallique; en même temps, il se dégage de l'azote.

Ces cristaux détonent avec violence, même sous l'eau, dès qu'on les touche. Berthollet les considère comme formés par l'ammoniaque et un oxyde d'argent moins oxygéné que l'oxyde ordinaire AgO.

En dissolvant dans l'ammoniaque de l'oxyde d'argent humide, venant d'être précipité, Faraday (2) a observé que la dissolution se recouvrait, lorsqu'on

(1) Berthollet, *Ann. de chimie*, t. I, p. 55 (1789).
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, t. IX p. 107 (1818).

l'exposait à l'air, d'une pellicule brillante. Ce corps est formé d'oxygène et d'argent, mais dans le rapport de :

7,5 d'oxygène et 150 d'argent,

qui correspond à la formule Ag^3O^2. Nous avons déjà signalé ces recherches.

L'oxyde d'argent cédant très facilement son oxygène, soit pour fournir de l'argent métallique, soit pour donner un oxyde inférieur, peut céder de l'oxygène lorsqu'on le met en présence de corps oxydables. Ainsi le sulfure d'antimoine, le sélénium, le phosphore amorphe, et d'autres substances peuvent s'enflammer lorqu'on les triture avec de l'oxyde d'argent (1).

C'est pour la même raison qu'il est réduit à froid par le mercure métallique; il se forme de l'oxyde de mercure, tandis que l'argent s'amalgame avec l'excès de mercure.

Les substances organiques très oxydables (alcools, aldéhydes, etc.) prennent aussi très facilement l'oxygène de l'oxyde d'argent et sont brûlées plus ou moins complètement.

Ces réactions que l'on explique par la faible affinité de l'argent pour l'oxygène ($Ag + O = 3\ ^{Cal},5$) sont encore rendues bien plus faciles lorsque l'oxydation du composé organique met en liberté un élément halogène, tel que le chlore, et surtout le brôme et l'iode. Cet élément s'unit alors à l'argent désoxydé en dégageant une grande quantité de chaleur, ce qui détermine le sens de la réaction. Aussi l'oxyde d'argent est-il fréquemment employé en chimie organique comme agent d'oxydation.

On peut citer comme exemples les réactions :

$$C^4H^4Br^2 + 2(AgO,HO) = Ag^2Br^2 + C^4H^2(H^2O^2)^2,$$
$$\text{et}\quad (C^4H^4)^4AzH^4I + AgO,HO = AgI + (C^4H^4)^4AzH^4O,HO.$$

Comme on le voit, ces résultats sont tout à fait conformes aux théories thermiques; ils permettent d'utiliser cette propriété spéciale de l'argent de fournir avec l'oxygène un oxyde dont la formation dégage très peu de chaleur ($+3^{Cal},5$) tandis que son union avec les halogènes en dégage beaucoup :

($+ 29^{Cal},2$ avec Cl gaz. — $+ 27^{Cal},7$ avec Br gaz. — $+ 19^{Cal},7$ avec I gaz.)

Ce double caractère est particulier à l'argent et lui donne une place à part dans la classification.

TROISIÈME SECTION

PEROXYDE D'ARGENT.

Bien que ce composé ait fait l'objet des nombreux travaux de Ritter, Grotthus, Wallquist, Fischer, Mahla, Gmelin, Wœhler, Bœttger, Berthelot, c'est encore

(1) Böttger, *Jahresber.*, p. 284 (1863).

une substance dont la composition est mal connue et dont les propriétés sont décrites avec des détails contradictoires par les différents auteurs.

Ritter signala en 1804 un corps noir cristallisé qui se dépose sur une lame de platine positive lorsqu'on décompose par la pile une dissolution concentrée d'azotate d'argent; le pôle négatif se recouvre d'argent métallique. Il décrit ce composé comme un bioxyde AgO^2, formé d'octaèdres gris de fer souvent accolés en chapelet, dont la densité est 5,474.

Calciné avec précaution, il perd la moitié de son oxygène; si on le chauffe brusquement, vers 110 degrés il se décompose avec une faible détonation.

L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure d'argent AgCl en dégageant du chlore; si on le projette dans l'ammoniaque, il y détermine un dégagement tumultueux d'azote.

Les acides chlorhydrique, azotique forment du chlorure ou de l'azotate d'argent, en même temps que la moitié de l'oxygène du bioxyde devient libre. L'eau oxygénée et le bioxyde d'argent se décomposent mutuellement, d'après le même savant, et sont ramenés à l'état d'eau et d'argent métallique avec production d'oxygène ordinaire.

Wallquist (1) a donné pour la composition de ce bioxyde :

87,23 d'argent et 12,77 d'oxygène,

tandis que la théorie indique pour la formule AgO^2 :

87,10 d'argent et 12,90 d'oxygène.

Wœhler (2) a remarqué que lorsqu'on électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et qu'on emploie une lame d'argent au pôle positif, elle se recouvre aussitôt d'une couche noire formée de peroxyde d'argent. Il est amorphe et non cristallisé comme dans le cas précédent, mais paraît cependant analogue, sinon identique au bioxyde de Ritter; en effet l'action de l'ammoniaque est la même ; il se produit un dégagement tumultueux d'azote.

En remplaçant la lame d'argent par une lame de platine on obtenait au pôle positif un dégagement d'oxygène chargé d'ozone; la formation du bioxyde paraît donc due à la production de l'ozone et à son action sur la lame d'argent qui se transforme en bioxyde aux dépens de l'ozone. Une réaction analogue se produit directement lorsqu'on introduit une mince lame d'argent humide dans un flacon contenant de l'oxygène chargé d'ozone.

Lorsqu'il s'est formé une certaine couche de peroxyde autour de la lame d'argent positive, il commence à se dégager de l'oxygène ordinaire.

Bœttger (3) a repris l'étude de l'action de l'ammoniaque sur le peroxyde d'argent produit par l'électrolyse d'une dissolution concentrée de nitrate d'argent. En même temps qu'il se dégage tumultueusement de l'azote, il se forme de l'argent fulminant (de Berthollet), qui reste en dissolution dans l'excès

(1) Berzélius, *Compte rendu annuel*, 5e année, p, 78.
(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 263, mai 1868.
(3) *Berichte*, t. VI, p. 1398.

d'ammoniaque. Si on fait évaporer quelques centimètres cubes de cette dissolution sur une lampe Bunsen, il se produit une violente explosion.

Quelques gouttes d'essence de girofle versées sur du peroxyde d'argent pulvérisé et sec s'enflamment en réduisant le peroxyde à l'état d'argent métallique. Le chlorure de soufre donne lieu aussi à un phénomène d'incandescence ; l'hydrogène sulfuré s'enflamme.

Cependant les analyses publiées par Fischer, Mahla, Gmelin (1) pour le bioxyde d'argent préparé par l'électrolyse de l'azotate, ne s'accordent pas avec celle de Wallquist ; elles indiquent constamment dans les octaèdres obtenus de l'eau et du nitrate d'argent. Mais comme ces analyses ne s'accordent pas entre elles, on a supposé longtemps que ces corps étaient seulement retenus mécaniquement par le bioxyde.

Berthelot (2) paraît avoir fixé nos connaissances sur le peroxyde d'argent obtenu par électrolyse du nitrate.

Le peroxyde était préparé au moyen d'une pile de quatre éléments Bunsen agissant sur une dissolution d'azotate d'argent (1 partie dans 10 parties d'eau), les liquides des deux pôles étant séparés au moyen d'un vase poreux. Dans l'espace de vingt-quatre heures, on a obtenu plusieurs grammes du composé qu'on a agité un instant avec de l'eau pure pour le priver d'eau mère, puis séché très rapidement sur du papier buvard, par simple contact et sans pression.

On a obtenu ainsi de grosses aiguilles noires, lamelleuses, épaisses, striées, brillant d'un éclat métallique. Mais les cristaux s'altèrent très vite ; abandonnés à eux mêmes, soit à l'état sec, soit au sein de la liqueur où ils se sont formés, ils ne tardent pas à se décomposer. Les grosses aiguilles primitives tombent en morceaux suivant certains plans de clivage, en perdant leur éclat ; puis ces morceaux se réduisent d'eux-mêmes, et peu à peu, en une poudre noire et amorphe. Cette transformation s'opère avec dégagement d'oxygène ; elle a lieu même à froid, le corps étant à l'état de décomposition continue. Elle s'accélère avec l'élévation de la température et elle devient explosive un peu au-dessus de 100 degrés (ce qui concorde avec les observations de Ritter). Les lavages la rendent également plus rapide, l'eau enlevant peu à peu de l'azotate d'argent.

Si l'on analyse le composé en aiguilles très récemment préparé, on trouve :

	Trouvé.	Calculé pour $Ag^4AO^{10}{}_8Az$.
Ag	76,5	76,3
O (3) excédant	8,9	9,0
HO (4)	1,3	1,3
Az (5)	1,9	2,0
O (de AgO et AzO^6Ag)	11,4	11,4
	100,0	100,0

(1) *J. f. prakt. Chem.*, t. XXXIII, p. 237 ; *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXII, p. 295 (1852), et Berzélius, *Compte rendu annuel*, 6e année, p. 105.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 138 (1880).
(3) Oxygène qui excède la composition de l'oxyde et de l'azotate.
(4) Recueillie dans un tube à ponce sulfurique.
(5) Dosé en volume, en décomposant le corps par le cuivre métallique.

A mesure qu'on s'éloigne du moment de la préparation, la dose d'argent s'accroît, la composition du corps se rapprochant de celle qui répondrait à la formule $AzO^6Ag + 4AgO$, laquelle exige Ag 85,1 Az 2,2 O excédant nul.

Cette décomposition lente explique les résultats contradictoires obtenus antérieurement. Fischer qui avait séché le composé à 35 degrés a obtenu 78,9 pour 100 d'argent; Mahla qui l'avait purifié par un lavage prolongé (autre cause d'altération) a trouvé 81,2 pour 100 d'argent.

La formule brute $Ag^4H\,O^{19}Az$ peut s'écrire :

$$4AgO^3 + AzO^6Ag + HO,$$

c'est du *trioxyde d'argent* uni à de l'azotate de protoxyde.

Berthelot admet comme plus probable la formule :

$$(4AgO^3,AzO^5),AgO + HO.$$

dans laquelle interviendrait un acide argento-azotique :

$$4AgO^3,AzO^5 \quad \text{ou} \quad 2Ag^2O^6,AzO^5,$$

dont le composé serait de sel d'argent.

Il est d'ailleurs difficile d'affirmer que l'équivalent d'eau fait partie de la combinaison; il peut avoir été retenu par les aiguilles incomplètement sèches; il forme seulement $\frac{1}{100}$ du poids total du composé.

Cet acide argento-azotique serait analogue aux acides phospho-molybdiques $5MO^3, PO^5$ et $20MO^3, PO^5$ de Debray, aux acides silicotungstique de Marignac, borotungstique de D. Klein, silico-molybdique de Parmentier, composés dont l'étude détaillée est assez récente et dont on avait méconnu le caractère jusqu'à ces dernières années.

L'existence de cet acide implique un générateur plus simple, le trioxyde d'argent AgO^3 ou Ag^2O^6. Il est probable qu'un hydrate de ce trioxyde a été isolé par Berthelot dans des recherches sur la décomposition de l'eau oxygénée faites en même temps que les précédentes, et qu'il nous reste à résumer.

Lorsque le protoxyde d'argent AgO agit sur l'eau oxygénée, on sait qu'il se dégage de l'oxygène, mais on a admis pendant longtemps que l'eau oxygénée et l'oxyde perdraient l'un et l'autre la totalité de leur oxygène et étaient ramenés à l'état d'eau et d'argent métallique.

Il résulte des recherches de Berthelot qu'il y a bien réduction d'une portion de l'oxyde, mais le volume de l'oxygène dégagé est juste égal à celui que peut fournir l'eau oxygénée, et non point supérieur comme on le pensait. Ce volume est indépendant de la dose d'oxyde d'argent.

Ainsi la matière qui subsiste après la réaction renferme la totalité de l'oxygène et de l'argent contenus dans l'oxyde, mais elle est constituée par un

mélange mécanique que l'on peut séparer par lévigation et dans lequel un tiers de l'argent est à l'état métallique. Sa composition est donc :

$$Ag^2O^3 + Ag \quad \text{au lieu de} \quad 3AgO\,;$$

les acides étendus séparent ce sesquioxyde de l'argent.

Si l'on fait varier les doses de protoxyde d'argent, tant que le poids de l'oxyde est inférieur à un équivalent pour un équivalent d'eau oxygénée, les rapports précédents subsistent. S'il y a excès d'oxyde, cet oxyde se retrouve inaltéré. Dans tous les cas, l'eau oxygénée est détruite en totalité.

$$3HO^2 + 3AgO = 3HO + O^3 + Ag^2O^3 + Ag.$$

Le sesquioxyde Ag^2O^3 forme des flocons noirs, tout à fait différents de l'oxyde brun ordinaire. Les acides étendus l'attaquent à froid, en formant émulsion brune qui traverse les filtres ; mais ils ne tardent pas, surtout à chaud, à le dissoudre en dégageant de l'oxygène, et en formant des sels d'argent ordinaires. L'acide chlorhydrique le change peu à peu en chlorure en dégageant de l'oxygène. Il attire l'acide carbonique de l'air en se changeant en carbonate ordinaire. Lorsqu'on essaie de le dessécher sur de l'acide sulfurique, même à froid, il perd de l'oxygène.

D'après Berthelot, cet oxyde est probablement le même que celui qui prend naissance par la réaction de l'ozone sur l'argent humide et sur l'oxyde d'argent ordinaire. Il est possible que cet oxyde soit aussi le même que celui qui a été signalé par Wœhler, et qui a été décrit plus haut, par l'électrolyse de l'eau acidulée en prenant pour électrode positive une lame d'argent.

Berthelot a trouvé, pour la chaleur de formation du sesquioxyde :

$$Ag^2 \text{ sol.} + O^3 \text{ gaz} = Ag^2O^3 \text{ sol.} = +\ 10^{Cal},5,$$

or la chaleur de formation de

$$Ag^2 \text{ sol.} + O^2 \text{ gaz.} = +\ Ag^2O^2$$

est de $2 \times 3,5 = +\ 7^{\,Cal},0$. L'addition du troisième équivalent d'oxygène à Ag^2O^2 dégage donc $+\ 3^{\,Cal},5$ c'est-à-dire la même quantité de chaleur que les deux premiers. Il en résulte que la transformation de

$$3AgO \quad \text{en} \quad Ag^2O^3 + Ag$$

ne produit aucun phénomène thermique.

Le même auteur a pu constater que lorsqu'on verse, à une température voisine de zéro, une solution alcaline, goutte à goutte, dans un mélange d'eau oxygénée et d'azotate d'argent, il se produit d'abord un précipité brun sans dégagement gazeux ; mais au bout de quelques secondes l'effervescence se déclare, l'oxygène se dégage, et la masse noircit de proche en proche. Il admet que dans ces premiers instants il s'est formé une combinaison de sesquioxyde

d'argent et d'eau oxygénée $Ag^2O^3, 3HO^2$ ou $Ag^2O^6, 3HO$ analogue au précipité qu'on obtient en traitant l'eau de chaux par l'eau oxygénée (CaO, HO^2 ou CaO^2, HO). Ce serait ce premier composé qui se transformerait en eau, oxygène et sesquioxyde. L'ensemble des réactions serait donc représenté par les équations :

$$3HO^2 + 3AgO = Ag^2O^6,3HO + Ag.$$
$$Ag^2O^6,3HO = Ag^2O^3 + 3HO + O^3.$$

Si on ajoute à une quantité déterminée d'oxyde d'argent des doses croissantes d'eau oxygénée, cet excès agit sur Ag^2O^3 régénéré comme sur les premières portions :

$$3HO^2 + Ag^2O^3 = Ag^2O^6,3HO,$$

et la réaction se continue ainsi indéfiniment jusqu'à ce que la décomposition de l'eau oxygénée soit complète.

La décomposition de HO^2 en $HO + O$ dégageant $+ 10^{Cal}, 8$, c'est cette quantité de chaleur qui se produit lorsqu'on passe de l'état initial $3HO^2 + 3AgO$ à l'état final :

$$Ag^2O^3 + Ag + 3HO + O^3.$$

Elle est positive et assez considérable pour qu'on puisse admettre dans l'intervalle la formation des composés intermédiaires tels que $Ag^2O^6, 3HO$, l'hydrate de trioxyde d'argent.

En résumé, il est impossible de ne pas remarquer que les expériences anciennes faites sur un prétendu bioxyde d'argent ont été dirigées surtout d'après les idées préconçues qu'on avait alors sur la constitution des oxydes métalliques et sans tenir assez grand compte des réactions elles-mêmes. Il résulte en effet des analyses de Berthelot que le produit de l'électrolyse de l'azotate d'argent est non pas un bioxyde, mais un trioxyde Ag^2O^6 uni à l'acide azotique. Sur ce point aucun doute n'est plus possible.

D'autre part il existe un sesquioxyde Ag^2O^3 produit par l'action de l'eau oxygénée sur le protoxyde AgO.

Quant à la question de savoir si le bioxyde de Wœhler est le même que le sesquioxyde de Berthelot, on doit la réserver, de nouvelles expériences étant nécessaires pour établir cette identité.

Mais sauf ce détail, on doit considérer comme définitivement établie l'existence du sesquioxyde et du trioxyde.

DEUXIÈME PARTIE

SULFURE D'ARGENT.

On ne connaît qu'un seul sulfure d'argent dont la formule AgS correspond à l'oxyde ordinaire ou protoxyde AgO.

Il se rencontre dans la nature où il constitue un minerai d'argent très précieux (voy. les minerais d'argent), sous le nom d'argyrose.

Nous avons signalé ailleurs les propriétés principales de ce composé qui se trouve sous trois états ou formes distincts :

L'argyrose cubique ;

L'acanthite en prismes orthorhombiques de 110° 54' ;

La daléminsite en prismes orthorhombiques de 116 degrés.

Ces deux dernières variétés sont très rares.

On peut reproduire l'argyrose cubique en cristaux déterminables par les procédés indiqués par Durocher (hydrogène sulfuré sur chlorure d'argent au rouge), Sainte-Claire-Deville et Troost (acide sulfhydrique sur l'argent au rouge), Dumas et Margottet (souffre en vapeur sur l'argent). Nous avons déjà décrit ces expériences.

A la température ordinaire, le soufre solide n'attaque pas l'argent ; il en est de même de ses dissolutions (dans le sulfure de carbone ou la benzine) ; mais la réaction se produit en chauffant au rouge. La chaleur de formation du sulfure d'argent :

$$\text{Ag sol.} + \text{S sol.} = \text{AgS sol.} = +\ 1^{\text{Cal}},5$$

est trop faible pour que l'union des deux corps s'effectue à basse température ; si l'on chauffe, la source de chaleur apporte une certaine dose d'énergie et détermine la réaction.

Il en est de même de l'hydrogène sulfuré. La chaleur de formation de ce gaz étant :

$$\text{H gaz.} + \text{S sol.} = \text{HS gaz.} = +\ 2^{\text{Cal}},3,$$

la réaction :

$$\text{HS gaz} + \text{Ag sol.} = \text{AgS sol} + \text{H gaz},$$

absorberait $-\ 0^{\text{Cal}},8$.

Aussi l'hydrogène sulfuré parfaitement exempt d'oxygène n'agit-il pas sur l'argent métallique. Si dans les conditions ordinaires l'argent noircit sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, et paraît même extrêmement sensible à son action, c'est que ce gaz est toujours mélangé d'air qui intervient par son oxygène pour former de l'eau :

$$\text{HS gaz.} + \text{O gaz.} + \text{Ag sol.} = \text{AgS sol.} + \text{HO liq.} = +\ 34^{\text{Cal}},5 - 0,8 = +\ 33^{\text{Cal}},7.$$

Les moindres traces d'oxygène suffisent parce que le brillant de l'argent disparaît immédiatement dès qu'ils se forme une quantité quelconque de sulfure à sa surface.

Si l'on introduit une lame d'argent dans une dissolution saturée d'hydrogène sulfuré, en évitant la présence de l'air, l'argent peut y séjourner indéfiniment sans changer d'aspect.

Le sulfure d'argent peut être obtenu à l'état amorphe, par voie humide, en

précipitant un sel d'argent soluble quelconque par une dissolution d'hydrogène sulfuré. Tous les sels d'argent solubles donnent cette réaction. En effet la chaleur dégagée dans l'union de l'hydrogène sulfuré dissous avec l'oxyde d'argent précipité :

$$\text{HS diss.} + \text{AgO préc.} = \text{AgS préc.} + \text{HO} + \text{Aq},$$

est de $+27^{\text{Cal}},9$, nombre bien supérieur à ceux qui représentent l'action des autres acides étendus sur l'oxyde d'argent, soit :

$$+\ 5{,}2 \text{ pour } AzO^6H \text{ diss.}, \quad +\ 4{,}7 \text{ pour } C^4H^4O^4, \quad +\ 7{,}2 \text{ pour } SO^4H.$$

Ainsi non seulement la réaction se produit toujours dans le sens de la précipitation du sulfure, mais elle est toujours complète, et ne donne pas lieu à des équilibres comme il arrive avec les sels de zinc.

Le sulfure d'argent se produit aussi avec les sels d'argent insolubles et pour la même raison (oxalate, cyanure), mais la couche extérieure de sulfure qui prend naissance peut préserver une partie de la matière.

W. Spring (1) publia en 1883 une série d'expériences qui prouvent que sous l'influence de la pression seule, mais d'une pression énorme (plusieurs milliers d'atmosphères), non seulement les poudres métalliques peuvent s'agglomérer et donner des masses cristallines, mais que ces poudres mélangées avec du soufre et comprimées fortement peuvent former des sulfures métalliques; dans ces conditions, le soufre amorphe pulvérulent et l'argent en poudre fournissent une matière qui contient déjà un peu de sulfure d'argent; cette substance pulvérisée de nouveau est comprimée de nouveau, et pulvérisée encore ; après huit compressions semblables, on obtient une masse homogène qui paraît avoir les propriétés de sulfure d'argent.

Cependant ces expériences ont été reprises et critiquées par Jannettaz, Néel, et Clermont (2), qui n'ont pas obtenu de combinaison par simple pression. Ces critiques portent il est vrai surtout sur la question de savoir si les métaux en poudre cristallisent par pression, mais elles infirment également le fait des combinaisons par pression. Néanmoins Friedel (3) dit avoir vu W. Spring comprimer sous ses yeux du soufre mélangé de zinc et obtenir du sulfure de zinc.

En présence de ces affirmations un peu contradictoires, il serait difficile de conclure ; indiquons seulement deux des principaux arguments fournis par ces habiles expérimentateurs et qui viennent à l'appui, le premier de la théorie de la combinaison, le second de celle de la non-combinaison.

D'après W. Spring, les poudres métalliques employées doivent être *fraîches*, c'est-à-dire obtenues récemment et utilisées sans retard; les poudres que l'on trouve dans le commerce sont toujours mélangées de matières grasses ou de

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 641.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 50 et 51.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 526 (1883).

poussière qui rendent le contact moins intime et s'opposent à la combinaison, celle-ci ne pouvant se produire qu'au contact de deux grains. Peut-être les poudres employées par ses contradicteurs étaient-elles dans ces conditions défavorables.

On objecte d'autre part que sans nier absolument qu'il y a combinaison dans aucun cas, celle-ci ne s'effectue jamais que très lentement ou après des pulvérisations et compressions répétées, et que dans ces expériences il est difficile d'éviter les élévations de température produites par la pression ou le choc et qui suffiraient peut-être à expliquer une combinaison partielle. Ce dernier argument ne paraît pas négligeable, et son importance est grande, car, s'il doit être admis, les expériences de W. Spring établissent seulement que l'argent et le soufre chauffés ensemble se combinent, ce que l'on enseigne depuis longtemps.

Il est vrai que certaines dispositions étaient prises pour refroidir le réservoir qui renfermait le mélange pulvérulent, mais il est bien difficile d'affirmer que pendant cette compression de plusieurs milliers d'atmosphères il ne se produit pas d'élévation de température locale, et que même pendant les pulvérisations répétées qui doivent alterner avec les compressions, les chocs ne suffisent pas pour échauffer les poudres et les amener à une température suffisante pour la combinaison. Ces poudres ne sont pas très conductrices en raison du soufre qu'elles contiennent. N'admet-on pas que la saveur empyreumatique que prend le sucre de canne qui a été rapé ou pulvérisé tient à l'élévation de température produite par place pendant ces opérations, et cependant ce n'est que bien au-dessus de 200 degrés que le sucre de canne chauffé en masse se change en produits condensés qui ont cette même saveur.

La question soulevée par W. Spring dans ses intéressantes expériences, question très importante au point de vue théorique, paraissait donc réclamer de nouvelles recherches.

Ce savant publia, l'année suivante (1884) (1), un nouveau mémoire dans lequel il combat les objections qui lui avaient été adressées et fournit des analyses détaillées qui ne peuvent plus laisser aucun doute sur la réalité de la combinaison par le seul effet de la pression.

Il démontre d'abord que les matières comprimées à 7 ou 8 000 atmosphères ne peuvent subir qu'une élévation de température négligeable, en les supposant parfaitement conductrices et en contact avec des parois non conductrices ; cette démonstration est inattaquable, le travail produit (correspondant à la diminution de volume) étant très petit. Quant à l'hypothèse d'élévations de température locale dans les mélanges peu conducteurs, elle ne pouvait être combattue que par voie expérimentale. A cet effet W. Spring a comprimé dans son instrument de la poudre à tirer jusqu'à 7000 atmosphères sans jamais provoquer d'inflammation. Il est certain qu'une élévation de température un peu notable même en un point aurait amené la déflagration générale.

Les expériences quantitatives faites sur le sulfure d'argent et quelques autres sulfures sont aussi concluantes :

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 488 et 492 (1884).

L'argent était obtenu en poudre fine au moyen d'une lime, et mélangé avec du soufre pulvérisé provenant de cristaux de soufre, dans la proportion voulue par la formule AgS. Le mélange, pour éviter toute trituration, était fait en agitant simplement les poudres au moyen d'un pinceau fin, sans leur faire subir aucune pression. Le soufre employé était soluble en totalité dans le sulfure de carbone.

Le mélange était ensuite soumis, par portions de 2 à 3 grammes, à une pression de 7 000 atmosphères. Le bloc obtenu était réduit en poudre au moyen d'une lime fine, et sa poudre comprimée de nouveau à 7 000 atmosphères; on continuait ainsi en gardant un échantillon de chaque bloc, de manière que le dernier ait subi six compressions. L'analyse était faite en réduisant les blocs en poudre fine et lavant sur des filtres des poids connus de ces poudres au sulfure de carbone. On a obtenu :

	Première compression.	Deuxième compression.	Quatrième compression.	Sixième. compression.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Prise d'essai.............	2,6434	2,2564	2,9398	3,0858
Soufre dissous par CS^2.....	0,3360	0,2550	0,1618	0,1620
Soufre combiné..........	0,0154	0,0361	0,2175	0,2765
AgS correspondant........	0,1194	0,2798	1,3731	2,1429
AgS pour 100...........	4,51	12,43	46,74	69,41

Ainsi la quantité de sulfure d'argent formée augmente très rapidement jusqu'à la quatrième compression, puis elle grandit moins vite. Elle atteint, après la sixième compression, près de 70 pour 100.

Enfin, W. Spring s'est demandé si cette augmentation de la quantité de sulfure d'argent après chaque compression n'est pas due à la chaleur dégagée pendant la pulvérisation des blocs au moyen de la lime, par suite du frottement inévitable du métal contre le soufre. Pour répondre à cette dernière objection il a soumis à un traitement spécial la poudre du bloc comprimé deux fois (contenant 12,43 pour 100 de sulfure). Ce traitement consistait à la broyer pendant cinq minutes sur une plaque de verre dépoli à l'aide d'une molette. On a alors obtenu à l'analyse : 13,60 pour 100 de sulfure d'argent. Ainsi la simple pulvérisation des poudres d'argent et de soufre donne bien une petite quantité de sulfure d'argent, mais la dose en est très petite; elle ne peut être due ici qu'à des élévations de température locales et non à la pression qui est assez faible ; cette dernière expérience est donc importante parce qu'elle établit que les objections fondées sur ces dégagements de chaleur produits pendant les pulvérisations reposaient sur des faits réels (1), et qu'elle montre en même temps que leur importance ne doit pas être exagérée et que cette élévation de température ne suffirait pas pour expliquer la production d'une proportion aussi considérable de sulfure d'argent.

(1) Spring rappelle l'expérience bien connue de la formation du sulfure de mercure par trituration du soufre et du mercure dans un mortier, et aussi la production observée par Böttinger (*Ann. der Chemie*, t. CLXXXII, p. 315), des sulfures de mercure, de plomb et d'argent, en broyant ensemble de l'outremer avec du mercure, de l'acétate de plomb ou de l'azotate d'argent.

W. Spring donne encore le résultat d'une analyse d'un bloc comprimé seulement deux fois, mais préparé depuis une année; la poudre de ce bloc contenait 41,63 pour 100 de sulfure d'argent (au lieu de 12,43 pour 100). Il paraîtrait résulter de ce fait que le temps joue un rôle considérable dans le phénomène de la sulfuration de l'argent, une fois que les particules ont été assez rapprochées par la compression. C'est là un résultat inattendu qui mériterait d'être confirmé et pourrait amener à des conclusions nouvelles.

On peut donc admettre aujourd'hui comme démontré que la pression *seule* peut amener la combinaison du soufre et de l'argent.

Le sulfure d'argent se présente le plus souvent sous forme de poussière d'un gris noirâtre ou de masses cristallines. Lorsque les cristaux sont plus nets, ce sont des cubes, des cubo-octaèdres, des octaèdres réguliers, rarement des dodécaèdres. Leur densité est comprise entre 7,19 et 7,36. Leur dureté est voisine de 2. Les masses cristallines sont d'un gris de plomb noirâtre, ternes à la surface, et deviennent brillantes dans la cassure, avec éclat métallique.

Les formes observées sont p, a^1, a^2, a $\frac{1}{2}$, b^1. Traces de clivage suivant p et b^1.

Le sulfure d'argent est sectile, c'est-à-dire qu'il se laisse couper au couteau en produisant des lamelles arrondies en forme de copeaux; il est assez mou pour se laisser entamer par l'ongle, et assez malléable pour recevoir une empreinte sous le balancier. On a pu frapper des médailles avec du sulfure d'argent.

Soumis à l'action de la chaleur, en présence de l'air, il donne de l'acide sulfureux et de l'argent métallique. Aussi le grillage des sulfures d'argent est-il recommandé dans l'industrie métallurgique comme devant précéder le traitement des minerais.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le transforme en chlorure d'argent et acide sulfhydrique. L'acide sulfurique étendu est sans action; concentré il le décompose rapidement en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate d'argent. L'acide azotique l'attaque lentement.

Le chlore sec transforme le sulfure d'argent à chaud en donnant du chlorure d'argent et du chlorure de soufre.

La litharge agit à la fois par le plomb et par l'oxygène qu'elle renferme :

$$AgS + 2PbO = AgPb + SO^2$$

en donnant de l'acide sulfureux et un alliage de plomb et d'argent.

L'oxyde de cuivre donne une réaction analogue.

La potasse, la soude et leurs carbonates réduisent le sulfure d'argent; le chlorure de sodium le réduit partiellement en donnant du chlorure d'argent, du sulfate de soude et de l'acide sulfureux.

Le mercure se substitue à l'argent dans le sulfure d'argent :

$$AgS + Hg = HgS + Ag = +9^{Cal},9 - 1^{Cal},5 = +8^{Cal},4,$$

en outre, l'argent libre forme un amalgame avec l'excès de mercure employé.

Si le sulfure d'argent est mélangé ou combiné avec d'autres sulfures métalliques (plomb, cuivre, etc.) comme il arrive pour la plupart des minerais d'argent sulfurés, la réaction du mercure ne se produit plus aussi complètement, la réaction n'est que partielle. Pour la rendre industrielle, il est nécessaire d'ajouter au mélange de l'alun, du sulfate de fer, du sulfate de cuivre ou du sel marin (magistral). Ces faits ont une très grande importance au point de vue de la métallurgie de l'argent.

Le fer décompose rapidement le sulfure d'argent à froid en présence d'un acide étendu qui produit de l'hydrogène à l'état naissant.

Cette réduction par l'hydrogène naissant s'observe aussi dans d'autres circonstances en employant d'autres sources d'hydrogènes; les chlorure, bromure et iodure d'argent sont réduits de la même manière. Laur (1) a proposé d'utiliser industriellement cette réduction pour le traitement des minerais d'argent : si, dans une chaudière en fonte, on fait bouillir un mélange de lessive de soude (à 1 pour 100), de sulfure d'argent pulvérisé, et d'amalgame à 3 pour 100 d'étain, il se forme du sulfostannate de sodium et l'argent s'amalgame avec le mercure.

Le sulfure d'argent colore les fondants en rouge; il s'unit par la voie sèche à un grand nombre d'autres sulfures métalliques pour donner des sulfures doubles.

Ces sulfures se rencontrent pour la plupart dans la nature; on en a déjà donné la description. Nous en reproduisons seulement la liste avec les principaux caractères distinctifs :

Argyrose.	AgS cubique composition moyenne Ag 85,77 S 15,14. Pb 3,0 Cu 1,0 Fe 2,0.
Acanthite........	AgS prisme orthorhombique de 110° 54′. Ag 87,86 S 13,12.
Daleminsite......	AgS prisme orthorhombique de 116 degrés.
Stromeyerine....	(Ag,Cu)S prisme orthorhombique de 119° 35′. Ag 52,7 Cu 31,1 S 15,8.
Psaturose........	5 AgS + SbS³ prisme orthorhombique de 115° 39′. Ag 68 Sb 15,14 S 16 Fe 0,1 Cu 0,6.
Polybasite.......	9 AgS + (As,Sb)S³ prisme orthorhombique de 120 degrés environ.
Pyrargyrite......	3 AgS + SbS³ rhomboèdre de 108° 42′. Ag 60,57 Sb 24,21 S 18,16.
Pyrostilpnite.....	Ag 62,3 ...... S...... Sb. Prisme clinorhombique de 139° 12′.
Proustite........	3 AgS + AsS³ rhomboèdre de 107° 48′. Ag 64,8 As 15,1 S 19,8.
Miargyrite.......	AgS + SbS³ prisme clinorhombique de 106° 31′. Ag 36,40 Sb 39,4 S 21,95 Cu 1,06 Fe 0,62.
Schirmerite......	2(AgS + BiS³) + PbS.
Sternbergite.....	2 Fe²S³ + AgS.
Castillite........	Ag.... Cu.... S.... Pb.... Zn.... Fe....

Beaucoup de ces composés naturels sont de véritables sulfo-sels, le sulfure

(1) *C. R.*, t. XCV, p. 38 (1882).

d'argent étant une des sulfo-bases les plus énergiques et pouvant se combiner avec les sulfo-acides. Plusieurs de ces corps peuvent être reproduits artificiellement par voie humide ou par voie sèche.

Berzélius a décrit plusieurs de ces sulfo-sels artificiels auxquels il attribue les formules et les noms suivants :

Sulfarséniate	$2AgS,AsS^5$.
Sulfarsénite...........	$2AgS,AsS^3$.
	$6AgS,AsS^3$.
Sulfocarbonate.........	AgS,CS^2.
Sulfantimoniate.........	$3AgS,SbS^5$.
Sulfantimonite..........	$3AgS,SbS^3$.

Le même savant a également décrit un sulfotellurate $3AgS,TeS^3$ qu'on obtient, par double décomposition, sous la forme d'un précipité noir volumineux qui prend l'éclat métallique par la dessication, et se change en tellurure d'argent, par perte de soufre, lorsqu'on le chauffe.

Nous résumerons les principaux caractères de ces sulfo-sels à la suite de notre étude des sels oxygénés (chap. X).

TROISIÈME PARTIE

SÉLÉNIURES D'ARGENT.

On connaît deux séléniures d'argent :
Le protoséléniure AgSe, qui correspond au sulfure;
Le perséléniure $AgSe^2$ (?), qui paraît être un biséléniure.

Le séléniure d'argent AgSe ne se trouve pas dans la nature à l'état de pureté; on l'y rencontre combiné ou mélangé avec des séléniures de plomb ou de cuivre. Cependant, on donne le nom de *tascine* ou *taxine* à un minéral extrêmement rare trouvé au Mexique par Del Rio, à Tasco (ou Taxo). Il ne contient que des traces de plomb, et sa formule est très voisine de AgSe. Il cristallise en tables hexagonales.

L'argent métallique est transformé en séléniure par l'action du gaz hydrogène sélénié, ou par fusion avec le sélénium ou l'acide sélénieux.

D'après Fabre (1), la chaleur de formation du séléniure est :

$$\text{Ag sol.} + \text{Se sol.} = \text{AgSe sol.} = +2^{\text{Cal}},4.$$

D'autre part, la formation du gaz sélenhydrique est endothermique :

$$\text{H gaz} + \text{Se sol.} = \text{HSe gaz} = -6^{\text{Cal}},6,$$

(1) Thèse de doctorat ès sciences physiques, Paris, 1886, p. 74.

de sorte que la réaction de l'acide sélenhydrique gazeux sur l'argent métallique :

$$\text{HSe gaz} + \text{Ag sol.} = \text{AgSe sol.} + \text{H gaz},$$

dégage + 9 Cal.; aussi se produit-elle dès la température ordinaire et même à l'abri de l'air. Avec le sélénium solide, il faut chauffer pour amener ce corps à l'état liquide.

Nous avons décrit (voy. *Minerais d'argent*) les expériences de reproduction du séléniure d'argent cristallisé par voie sèche.

L'acide sélénhydrique précipite les dissolutions de tous les sels d'argent, et la précipitation est totale. Le séléniure produit par voie humide est noir; il devient gris foncé par la dessiccation; chauffé au rouge, il fond en un globule blanc métallique qui peut s'aplatir sous le marteau. Grillé en présence de l'air, il ne perd qu'une partie du sélénium qu'il contient.

L'acide azotique concentré l'attaque à chaud et le transforme en séléniate d'argent qui se dépose sous la forme d'une poudre cristalline par le refroidissement.

Berzélius a décrit un perséléniure d'argent que l'on obtient en faisant fondre ensemble le protoséléniure avec un excès de sélénium dans une atmosphère d'acide sélenhydrique. C'est un corps brun foncé, malléable, qui, par la chaleur, fond en un globule brillant à la surface. A l'abri de l'air, la chaleur ne lui fait pas perdre de sélénium, mais chauffé en présence de l'air, il se transforme en protoséléniure.

Analyse du protoséléniure (Berzélius) :

	Trouvé.	Calculé pour AgSe.
Ag	73,16	73,12
Se	26,84	26,88
	100,00	100,00

Le séléniure d'argent forme, avec les séléniures de plomb et de cuivre, des séléniures doubles cristallisés que l'on rencontre dans la nature; plusieurs d'entre eux ont été reproduits par Margottet. Nous avons décrit ces composés en parlant des minerais rares et riches :

La naumannite (Ag,Pb) Se, contenant peu de plomb;
La cacheutaïte, 6 PbSe + AgSe;
L'eukaïrite, $Cu^2Se + AgSe$;
auxquels on peut ajouter :
La crookesite, $Cu^2Se + 1/7$ (Ag,Tl) Se;
La zorgite, séléniure de plomb et de cuivre contenant environ 1 pour 100 d'argent;
La berzélianite, Cu^2Se, contenant des traces d'argent.

QUATRIÈME PARTIE

TELLURURE D'ARGENT.

Le tellurure d'argent AgTe a été décrit avec les minerais d'argent rares et riches, sous le nom de hessite. On le prépare artificiellement soit par fusion de l'argent et du tellure à équivalents égaux (on a alors une masse noire, brillante, cristalline), soit par le procédé imaginé par Margottet, et dont nous avons parlé, en faisant passer des vapeurs de tellure diluées dans un grand excès d'azote sur de l'argent chauffé au rouge. Cette dernière méthode fournit des aiguilles cristallines formées par des chapelets d'octaèdres réguliers à surface brillante. Les quelques cristaux naturels qui ont pu se prêter à des mesures cristallographiques présentent toujours la forme orthorhombique, avec les faces: p, m, h^1, g^1, h^x, g^x. C'est donc un corps dimorphe.

La densité de ce composé est de 8,5 ; sa dureté est un peu supérieure à 3. Il est de couleur gris de plomb, à éclat métallique, ductile et malléable.

Les cristaux naturels contiennent toujours des traces de fer, de plomb, d'or et de soufre.

L'analyse de G. Rose (1) donne :

	Trouvé.	Calculé pour AgTe.
Argent	62,42	62,7
Tellure	36,96	37,3
Fer	0,24	»
	99,62	100,00

Berzélius a signalé l'existence d'un chloro-tellurure qu'on obtient par l'action du tellure sur le chlorure d'argent. C'est une masse cristalline, de couleur foncée, à éclat métallique.

On connaît un très grand nombre de tellurures doubles formés par le tellurure d'argent. Beaucoup se trouvent dans la nature et constituent de précieux minerais d'argent, de tellure et d'or. Nous avons déjà signalé les plus importants :

La hessite aurifère, AgTe, contenant moins de 1 pour 100 d'or;

La petzite riche en argent $(Ag,Au^2)Te$;

$$\text{ou mieux de } Au^2Te,3AgTe \text{ à } Au^2Te,8AgTe.$$

La petzite riche en or, ou sylvanite (ou calavérite);

$$\text{de } AgTe + 2AuTe^3 \text{ è } AgTe + 3AuTe^3.$$

L'altaïte, PbTe, avec 1 à 1 1/2 pour 100 d'argent;

(1) *Ann. der Chem. u. phys.*, t. XVIII, p. 64

L'élasmose, telluro-sulfure d'or et de plomb, avec un peu d'argent et de cuivre.

Plusieurs de ces composés ont été reproduits par Margottet. Rammelsberg (1) a également décrit un tellurure double d'argent et de bismuth contenant :

Ag 20,4 à 23,4 Te 24,1 Bi 48,4 S 2,4 à 3,3,

et des traces de cuivre.

CINQUIÈME PARTIE

AUTRES COMPOSÉS BINAIRES.

En réservant l'étude des chlorure, bromure, iodure, fluorure et cyanure d'argent, qui forment un groupe à part, nous nous occuperons ici des autres combinaisons binaires formées par l'argent uni à un métalloïde. Ces composés sont :

Le phosphure d'argent;
L'azoture;
Le boro-azoture;
Le siliciure;
Les carbures.

Les arséniures et antimoniures ont été étudiés avec les alliages.

1° PHOSPHURE D'ARGENT.

Il est très probable qu'il existe plusieurs phosphures d'argent de formules différentes, mais leur composition n'est pas encore définitivement fixée.

Pelletier a fait connaître un phosphure d'argent que l'on obtient directement en faisant fondre une partie d'argent et deux parties de phosphore, ou en faisant dissoudre du phosphore blanc dans de l'argent fondu. Dans les deux cas, le phosphore se dissout à une température élevée et forme une masse fondue homogène qui abandonne une partie du phosphore en prenant l'état solide par refroidissement; ce corps brûle alors en présence de l'air, et une partie seulement est retenue à l'état de combinaison par l'argent aux températures plus basses. Comme le fait remarquer Debray (2), on peut attribuer ce phénomène à deux causes : ou bien à une simple dissolution du phosphore par le phosphure d'argent, ou bien à l'existence d'un autre phosphure plus riche en phosphore, dont la tension de dissociation irait en diminuant, à mesure que la température s'élève. Ce fait, singulier en apparence, d'une tension de dissociation crois-

(1) *Berichte*, p. 1190 (1869).
(2) *Cours élém. de chimie*, t. II, p. 568 (1876).

sant en sens inverse de la température a été observé pour le sous-chlorure de silicium par Troost et Hautefeuille, et pour l'hydrogène sélénié, par Ditte. Remarquons, cependant, qu'il est bien naturel de rapprocher ce phénomène de celui de l'absorption de l'oxygène par l'argent en fusion; cette absorption est suivie, lorsque l'argent oxygéné se refroidit, d'une séparation brusque de l'oxygène au moment de la solidification; c'est le *rochage*, que l'on ne peut s'empêcher de rapprocher du phénomène analogue produit par l'élimination brusque d'une partie du phosphore contenu dans le phosphure d'argent.

Le phosphure d'argent de Pelletier est blanc, cristallin, à cassure grenue; il se laisse facilement couper au couteau, et s'écrase sous le marteau.

	Analyse.	Calculé pour AgPh.
Ph pour 100.......	20,00	22,30

Schrötter (1) a préparé un phosphure d'argent qui est peut-être identique au précédent, en chauffant de l'argent en poudre fine dans la vapeur du phosphore. Le produit noir obtenu a pour densité 4,63. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide azotique.

	Analyse.	Calculé pour Ag^2Ph^3.
Ph pour 100.......	30,75	30,10

Landgrebe a fait connaître un autre phosphure d'argent un peu plus riche en argent. On le prépare en chauffant au rouge faible un mélange de 12 parties de phosphate tribasique d'argent et 1 partie de charbon. Ce phosphure est plus dur que le précédent.

	Analyse.	Calculé pour $AgPh^2$.
Ph pour 100.......	33,23	36,47

En réalité, ce composé a une formule intermédiaire entre Ag^2Ph^3 et $AgPh^2$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution d'azotate d'argent bien neutre, on obtient un précipité qui n'est pas uniquement formé par de l'argent métallique, mais qui contient une proportion notable de phosphore. Si l'on remplace l'hydrogène phosphoré par la vapeur du phosphore dilué dans de l'acide carbonique, on remarque un précipité analogue. Ce précipité, débarrassé par le sulfure de carbone du phosphore libre, contient encore 5,27 pour 100 de phosphore. La formule Ag^5Ph exigerait 5,43. Cependant, ce précipité n'est probablement pas un composé défini, mais un mélange d'argent très divisé et d'un des phosphures que nous venons de citer. Ces phénomènes sont dus à l'action réductrice de l'hydrogène phosphoré qui agit à la fois par son hydrogène et par son phosphore.

(1) *Jahresberichte*, p. 247 (1849).

2° AZOTURE D'ARGENT.

On ignore encore s'il existe des combinaisons formées par l'union de l'argent avec l'azote et ne contenant pas d'autre élément. Cependant, on a quelquefois attribué cette composition à un des corps obtenus par Berthollet dans ses recherches sur l'argent fulminant, recherches que nous avons déjà résumées (1). On sait que ce chimiste a signalé l'existence d'une poudre noire très dangereuse à manier qu'on obtient ordinairement par l'action à froid de l'oxyde d'argent AgO sur un excès d'ammoniaque concentrée. On pense généralement que cet argent fulminant est une combinaison de l'oxyde AgO avec l'ammoniaque. Mais si l'on évapore rapidement la liqueur décantée, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque et un peu d'azote, on voit se précipiter de petits cristaux brillants et opaques qui, lorsqu'on les touche avec un corps dur, même au milieu de la liqueur, font explosion avec une extrême violence. Serullas et Berzélius pensent que ces cristaux pourraient bien être un azoture d'argent. Cependant, comme ces substances sont d'un maniement trop dangereux pour être soumises à une analyse, on ne peut admettre les conclusions de ces savants qu'en faisant des réserves.

3° BORO-AZOTURE D'ARGENT.

Balmain a décrit, sous ce nom, un corps blanc, pulvérulent, inaltérable par les acides et les alcalis, qu'on obtient en chauffant au rouge blanc, dans un creuset couvert, du chlorure d'argent et du boro-azoture de zinc. Le chlorure de zinc formé se volatilise. Cependant, des recherches plus récentes n'ont pas confirmé ces assertions.

4° SILICIURE D'ARGENT.

L'existence d'un siliciure d'argent paraît très probable. En effet, d'après Berzélius, l'argent qui a été fondu avec de la silice et du charbon laisse, quand on le dissout dans l'acide nitrique, des flocons gélatineux de silice. Toutefois, on n'a isolé aucune combinaison formée uniquement d'argent et de silicium, et les expériences rapportées par Percy (2) paraissent établir que ces combinaisons n'existent pas.

5° CARBURES D'ARGENT.

On a préparé trois carbures d'argent qui correspondent aux trois formules suivantes :

$$Ag^2C \quad AgC \quad \text{et} \quad AgC^2.$$

(1) Voy. plus haut. p. 281.
(2) *Sylver and Gold*, t. I, p. 131.

Sous-carbure Ag^2C.

Beaucoup d'auteurs attribuent à Gay-Lussac la découverte de ce carbure d'argent. Dans un mémoire de 1835, relatif à la présence de traces de mercure dans les lingots d'argent et aux causes d'erreur qui en résultent dans les essais par voie humide, Gay-Lussac (1) s'exprime ainsi :

« J'ai cherché à reconnaître la présence du mercure dans l'argent, en en chauffant 1 gramme au feu de mouffle, dans un petit creuset, avec du noir de fumée, pour éviter la vaporisation de l'argent; mais j'ai été bien trompé dans mon attente; après trois quarts d'heure de feu, le poids de l'argent s'est trouvé accru d'une quantité très sensible. Dans une expérience, l'excès du poids s'est élevé à plus de 30 milligrammes. » (Soit 3 pour 100 du poids de l'argent employé.)

Il est cependant bien difficile de voir dans cette expérience la découverte d'un carbure d'argent de formule Ag^2C. En effet, Gay-Lussac a simplement constaté une augmentation de poids de l'argent de 3 pour 100 environ, mais il n'a pas fait l'analyse du produit obtenu; cette augmentation de poids pourrait donc aussi bien être attribuée à l'action des impuretés du noir de fumée sur l'argent, par exemple au soufre. Remarquons cependant que le carbure Ag^2C doit contenir 2,70 pour 100 de carbone, et que l'augmentation de poids observée (3 pour 100) correspond à peu près à cette quantité.

Dans son *Traité de Chimie*, Berzélius (2) dit que lorsqu'on fait fondre l'argent sous une couche mince de charbon en poudre, le métal absorbe du carbone sans changer d'aspect ni de malléabilité. En le dissolvant ensuite dans de l'acide nitrique étendu, le charbon reste sous forme de flocons noirs, combustibles sans résidu. Cette expérience apporte à celle de Gay-Lussac une confirmation et un complément indispensables, puisque le carbone reste inattaqué après l'action de l'acide nitrique. On peut donc admettre qu'il se forme, dans ces conditions, un sous-carbone Ag^2C.

Carbure AgC.

Gerhart et Cahours (3) ont signalé l'existence de ce carbure d'argent que l'on obtient en calcinant dans un creuset ouvert du cuminate d'argent solide. Ce carbure résiste parfaitement à l'action de la chaleur. Il est jaune et mat. Traité par l'acide nitrique, il fournit de l'azotate d'argent et un dépôt abondant de charbon. L'analyse a donné :

	Calculé pour AgC.	Trouvé I.	Trouvé II.
Carbone........	5,26	5,59	5,52
Argent.........	94,74	94,41	94,48
	100,00	100,00	100,00

(1) *Ann. chem. phys.*, t. LVIII, p. 222 (1835).
(2) 1846, t. II, p. 483.
(3) *Ann. chim. phys.* (3), t. I, p. 76.

Liebig et Redtenbacher (1) ont obtenu un carbure, qui paraît avoir la même composition et présente les mêmes caractères, en chauffant le cyanure d'argent. Cependant ils n'en ont pas donné l'analyse.

Bicarbure AgC^2.

D'après Berzélius (2) une dissolution de pyroracémate d'argent, exposée longtemps au bain-marie, s'altère sous l'influence de l'air, et jaunit en même temps qu'il se dépose une poudre brune. On filtre ensuite le liquide et on le fait bouillir; il se dégage du gaz acide carbonique pendant qu'il se précipite une poudre de couleur foncée, d'aspect métallique, qui, après lavage et dessiccation, est d'un gris noir. Elle prend le brillant métallique sous le brunissoir. Elle donne à l'analyse :

	Calculé pour AgC^2.	Trouvé.
Carbone	10,00	10,51
Argent	90,00	89,49
	100,00	100,00

Dans d'autres expériences, Berzélius a obtenu la formule Ag^2C^3.

En chauffant le maléate d'argent dans un creuset d'argent couvert, Regnault (3) a remarqué que le sel se décompose avec une légère détonation et que la masse noire qui reste comme résidu contient 90,07 pour 100 d'argent, ce qui correspond à la formule AgC^2. Ce carbure est brûlé par calcination à l'air en donnant de l'argent métallique.

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 129.
(2) *Ann. der Chem. u. Phys.*, t. XXXVI, p. 28.
(3) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XIX, p. 153.

CHAPITRE IX

SELS HALOÏDES

SELS HALOÏDES

Nous passerons en revue, dans ce chapitre, les principaux composés des sels haloïdes de l'argent, en suivant l'ordre dans lequel on étudie habituellement les halogènes : chlore, brôme, iode, fluor, cyanogène.

PREMIÈRE SECTION

CHLORURES D'ARGENT

CHLORURE D'ARGENT, AgCl.

Ce corps se rencontre dans la nature, comme on l'a vu plus haut (p. 51).

Pour le préparer, on attaque l'argent du commerce par l'acide azotique pur, en chauffant légèrement; la dissolution étendue d'eau est précipitée par un excès d'acide chlorhydrique; il se forme un abondant précipité de chlorure d'argent blanc, caséeux, dont l'aspect est caractéristique. La liqueur est chauffée pendant quelque temps au voisinage de l'ébullition, ce qui permet au chlorure de se rassembler au fond du vase; on décante alors le liquide clair, que l'on remplace par de l'acide chlorhydrique étendu chaud; on décante de nouveau plusieurs fois, et finalement on remplace l'acide par de l'eau bouillante, que l'on renouvelle jusqu'à lavage complet. A ce moment, la liqueur est neutre. Ce traitement doit se faire dans l'obscurité ou à la lumière diffuse.

Le chlorure d'argent est alors séparé par filtration et séché à l'étuve.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui ne noircit que très lentement à la lumière solaire, même directe, si le corps est pur et sec.

Lorsque le chlorure d'argent est humide, il devient rapidement noir sous l'influence des rayons solaires, et violacé à la lumière diffuse. On admet qu'il se transforme en partie en sous-chlorure d'argent noir, Ag^2Cl. Cette réaction est utilisée en photographie; ce dernier composé étant insoluble dans l'hyposulfite de soude, tandis que le chlorure AgCl est soluble, on peut, à l'aide de ce dissolvant, enlever les parties non impressionnées par la lumière sur la plaque sensible exposée dans la chambre noire, tandis que les parties altérées restent inattaquées.

D'après Stas (1), la solubilité du chlorure d'argent produit par double décomposition, à la température ordinaire, n'est pas tout à fait nulle, et varie beaucoup avec son état physique et la température de l'expérience.

Suivant ce savant, on doit distinguer :

L'état gélatineux;

L'état caséeux;

L'état pulvérulent;

L'état grenu, écailleux, cristallin ou fondu.

Dans ce dernier état, il est presque insoluble; il faut 10 000 000 parties d'eau froide pour dissoudre 1 partie de chlorure; mais au-dessus de 30 degrés, la solubilité croît rapidement.

A l'état caséeux, surtout lorsqu'il est produit avec des solutions étendues, il devient un peu soluble, même à froid.

Cette différence dans la solubilité du chlorure d'argent, suivant son état physique, a permis à Stas d'expliquer certains phénomènes anormaux remarqués dans les analyses d'argent par voie humide, au moyen des liqueurs titrées. Gay-Lussac (2) avait déjà observé qu'après avoir précipité une dissolution d'argent par la quantité de chlorure de sodium strictement équivalente, le liquide éclairci louchit très légèrement, soit par une addition de nitrate d'argent, soit par une addition de sel marin; les mêmes faits ne se reproduisent pas lorsqu'on substitue au chlorure de sodium l'acide bromhydrique ou les bromures, l'acide iodhydrique ou les iodures solubles; mais ils se présentent encore lorsqu'on remplace le chlorure de sodium par l'acide chlorhydrique, ou bien lorsqu'on fait l'expérience inverse, c'est-à-dire lorsqu'après avoir ajouté à du chlorure de sodium ou à de l'acide chlorhydrique une quantité d'azotate d'argent strictement équivalente, on examine de la même manière la liqueur éclaircie.

L'erreur commise dans ces essais ne saurait être attribuée à l'action dissolvante de l'azotate de soude, mais à la solubilité propre du chlorure d'argent caséeux ou floconneux dans l'eau pure ou dans l'eau acide. A 16 degrés, elle peut s'élever à 1 milligramme pour 1 gramme d'argent précipité par 100 centimètes cubes de solution normale de sel.

Berthelot (3) a obtenu, avec le chlorure d'argent, des nombres thermiques assez différents, suivant son état physique, en le dissolvant dans le cyanure de potassium :

	Cal.
AgCl précipité, et redissous immédiatement dans 3KCy (1 éq. = 2 lit.) à + 11 degrés	+ 19,0
AgCl lavé, après 48 heures de repos	+ 18,8
AgCl précipité, et redissous aussitôt dans 4KCy (1 éq. = 2 lit.)	+ 20,3
AgCl séché à 200 degrés	+ 20,9
AgCl cristallisé, ancien	+ 20,6
AgCl cristallisé, autre préparation ancienne	+ 20,3
AgCl cristallisé, récent	+ 20,5

(1) *C. R.*, t. LXXIII, p. 998, et *Ann. chim. phys.* (4), t. XXV, p. 22 et (5), t. III, p. 145.
(2) *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide.* Paris. 1883, p. 19 (note).
(3) *Ann. chim. phys.* (5), t. XXIX, p. 244.

Les différences observées entre les quatre premiers nombres dépassent de beaucoup les erreurs de mesure, et correspondent à une transformation lente du chlorure d'argent et à des changements d'état accompagnés de phénomènes thermiques. Ces anomalies sont d'ailleurs beaucoup plus manifestes pour le bromure et l'iodure d'argent. Il est remarquable que ces transformations s'effectuent dans l'état amorphe, car les différents chlorures cristallisés paraissent identiques, et le passage du chlorure amorphe dans l'état final et stable au chlorure cristallisé ne dégage pas de chaleur.

Lorsqu'on chauffe le chlorure d'argent sec, il fond à une température inférieure au rouge (vers 400 degrés) en un liquide visqueux, jaunâtre, qui, par refroidissement, fournit une masse faiblement colorée, ayant l'apparence de la corne, que l'on peut couper au couteau; c'est la *lune cornée* des alchimistes, analogue au chlorure d'argent natif. Ce composé adhère très fortement aux capsules de porcelaine vernissées, dans lesquelles se fait la fusion; mais il suffit, pour l'en séparer, de le chauffer très légèrement avec de l'acide chlorhydrique concentré; ces particularités sont bien connues des analystes.

A + 260 degrés, le chlorure d'argent commence à se volatiliser; au rouge, la perte du poids est très sensible; aussi, lorsque ce composé est employé en analyse quantitative, soit pour doser l'argent, soit pour doser le chlore, ne doit-on pas dépasser le point de fusion; il est prudent de fondre seulement la moitié du chlorure pour éviter les pertes par volatilisation.

La densité du chlorure d'argent fondu est de 5,50 à 5,54, d'après Boullay.

Sa chaleur spécifique est de 13,1 pour l'équivalent ($143^{gr},5$) ou de 0,091 pour 1 gramme.

La solubilité du chlorure d'argent dans les acides et un grand nombre de solutions salines ont fait l'objet de nombreux travaux.

D'après I. Pierre (1), lorsqu'on verse à froid, et peu à peu, une solution étendue d'azotate d'argent dans l'acide chlorhydrique concentré, il n'apparaît, tout d'abord, aucun précipité, le chlorure d'argent formé restant dissous dans l'acide chlorhydrique, qui peut ainsi retenir 0,5 pour 100 de son poids de ce composé. On peut l'en séparer presque totalement par addition d'un grand excès d'eau.

Le même acide étendu de deux fois son volume d'eau dissout encore 1/600 de son poids de chlorure.

L'acide bromhydrique dissout aussi un peu de ce corps. L'acide iodhydrique concentré le décompose.

D'après A. Vogel (2), la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique et dans les dissolutions saturées de chlorures métalliques est indiquée par les chiffres suivants :

(1) *Journ. Pharm. Chim.* (3), t. XII, p. 137 ou *C. R.*, t. LXXIII, p. 1090.
(2) *Chem. Central.*, t. V, p. 578.

		gr.	cc.
Acide chlorhydrique D = 1,165	à froid	0,2980	dans 100 d'acide.
— —	à l'ébullition	0,5600	—
— —	à froid et étendu de 1 fois son vol. d'eau	0,0560	—
— —	2 fois —	0,0180	—
— —	3 fois —	0,0089	—
— —	5 fois —	0,0035	—
Chlorure de baryum, solution saturée		0,0143	—
— strontium, —		0,0884	—
— calcium, —		0,0930	—
— sodium, —		0,0950	—
— potassium, —		0,0472	—
— ammonium, —		0,1575	—
— magnésium, —		0,1710	—

Le chlorure d'argent se dissout dans 50 000 parties d'acide azotique bouillant (1).

A chaud, il est soluble dans une dissolution concentrée d'azotate d'argent. D'après Risse (2), la solution laisse déposer une combinaison des deux sels, en prismes déliés, fusible à 180 degrés, se décomposant en présence d'un grand excès d'eau; tandis que d'après Debray (3), il y a simple dissolution, la portion non dissoute devenant peu à peu cristalline.

Le chlorure d'argent est soluble dans une dissolution chaude d'azotate de bioxyde de mercure, et cristallise par refroidissement (4). Ce fait rend le dosage de l'argent difficile, lorsque ce métal se trouve en liqueur azotique, en présence du mercure, et peut entraîner des erreurs considérables dans les essais d'argent par liqueurs titrées, même lorsque le mercure n'est allié à l'argent qu'en faible quantité. On peut les éviter en ajoutant à l'essai un peu d'acétate d'ammoniaque, le chlorure d'argent n'étant pas soluble dans l'acétate de mercure. Cependant, comme l'a fait remarquer Debray, ce procédé ne peut être employé sûrement que lorsque l'argent ne contient que quelques millièmes de mercure. D'après Stas (5), l'azotate de mercure donne avec le chlorure d'argent un peu d'azotate d'argent.

Le chlorure d'argent se dissout en grandes quantités dans l'ammoniaque aqueuse; d'après Pohl, 100 parties d'une dissolution ammoniacale de densité 0,986 dissolvent, à 80 degrés, 1,492 parties de chlorure d'argent. L'ammoniaque étant facile à éliminer, on emploie souvent ce procédé pour préparer du chlorure d'argent cristallisé; il suffit, en effet, de laisser une semblable dissolution, saturée à la température ordinaire, s'évaporer lentement, à l'abri de la lumière, pour obtenir des octaèdres réguliers de chlorure d'argent, parfaitement blancs, et pouvant avoir plus de 1 millimètre de côté.

En chauffant à l'ébullition de semblables dissolutions, on peut produire de l'argent fulminant.

(1) Thorpe, *Chem. News*, t. XXV, p. 198.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXI, p. 39.
(3) *C. R.*, t., LXX, p. 995.
(4) Wackenroder, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XLI, p. 317; *C. R.*, t. LXX, p. 849.
(5) *Ann. chim. phys.* (5), t. III, p. 180.

Terreil (1) a obtenu, en chauffant le chlorure d'argent avec un excès d'une dissolution concentrée d'ammoniaque, à 100 degrés, des cristaux formés d'aiguilles blanches accolées, qui se déposent dans le tube par refroidissement. C'est une combinaison ammoniacale dont la formule est $AgCl,2AzH^3$. A l'air, ce composé perd de l'ammoniaque; la lumière solaire le noircit; l'eau le décompose.

Isambert avait obtenu antérieurement (2) deux combinaisons analogues en faisant passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent sec et poreux; le gaz est absorbé par le corps solide, qui se gonfle sans prendre d'aspect cristallin. C'est par l'étude de la tension de dissociation des combinaisons de cet ordre que ce savant est parvenu à établir leurs formules.

Lorsque la saturation a lieu à une température voisine de 20 ou 25 degrés, on obtient un composé $2AgCl + 3AzH^3$. A 0 degrés ou à une température plus basse, on peut isoler un corps plus riche en ammoniac, dont la formule es $AgCl + 3AzH^3$, et qui se dissocie beaucoup plus que le premier.

Isambert donne, dans son Mémoire, les tensions du gaz ammoniac dégagé de ces combinaisons à diverses températures :

Combinaison $2AgCl + 3AzH^3$.

Températures.	Tensions en millimètres de mercure.
+20°	93
+31°	125
+47°	268
+58°,5	528
+71°,5	946
+83°,5	1593
+88°,5	2013
+103°	4880

Combinaison $AgCl + 3AzH^3$.

0°	273
+10°,6	505
+16°,6	598,5
+28°,8	1355
+32°,4	1596
+34°,2	1713
+34°,9	1844
+54°,0	4641
+57°,0	4880

Dans les deux cas, lorsqu'on atteint la pression de 4880 millimètres, soit à peu près 6 atmosphères 1/2, la température extérieure étant la même (+13°,8), on obtient la liquéfaction du gaz ammoniac, et à partir de ce moment (à +103 degrés pour le premier corps, et +57 degrés pour le second), la pression n'augmente plus lorsqu'on chauffe davantage le chlorure ammoniacal.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 598.
(2) Thèse de doctorat ès sciences, 1868.

Ces résultats sont d'ailleurs conformes aux indications données par Faraday sur la tension de vapeur du gaz ammoniac liquéfié. Ils permettent, en outre, d'expliquer diverses particularités observées depuis longtemps lorsqu'on cherche à liquifier le gaz ammoniac dans les tubes de Faraday au moyen du clorure d'argent ammoniacal, notamment la fusion de ce chlorure lorsqu'on dépasse

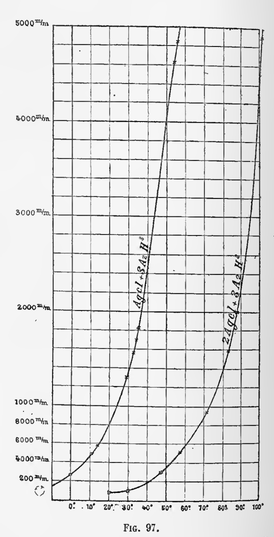


Fig. 97.

100 degrés ; c'est le composé $2AgCl + 3AzH^3$ qui fond à $+103$ degrés. On comprend aussi pourquoi on ne peut préparer le corps $AgCl,3AzH^3$ par l'action du AzH^3 sur AgCl à $+25$ degrés puisque déjà à $+20$ degrés la tension de dissociation de ce composé est supérieure à 760 millimètres, tandis que celle de l'autre corps est seulement de 93 millimètres.

Les hyposulfites alcalins, notamment l'hyposulfite de soude, dissolvent beau-

coup de chlorure d'argent. Cette propriété est utilisée en photographie; on en parlera plus loin. Les sels doubles qui se forment dans ces circonstances (hyposulfite double de soude et d'argent, de potasse et d'argent) seront décrits avec les sels oxygénés d'argent.

Enfin, le cyanure de potassium et le bisulfite d'ammoniaque dissolvent aussi très facilement le chlorure d'argent.

Staats (1) a signalé les curieuses propriétés photochromiques du chlorure d'argent. Lorsqu'on plonge pendant dix minutes une plaque d'argent bien polie dans une dissolution à 5 pour 100 de chlorure ferrique, et qu'on sèche rapidement la plaque avec un linge, elle prend une teinte ardoisée; on la recouvre alors d'un assemblage de verre rouge, vert, orange et bleu, et on expose le châssis à une vive lumière. Après quelques minutes, les couleurs sont reportées très nettement sur la plaque sensible. Elles s'effacent par l'ammoniaque, et il suffit de repolir la plaque à la craie pour pouvoir recommencer. Le bromure et l'iodure d'argent ne montrent pas les mêmes propriétés. E. Becquerel avait signalé depuis longtemps des faits analogues.

Un assez grand nombre de métaux décomposent le chlorure d'argent en présence de l'acide chlorhydrique; parmi eux, le zinc est le plus fréquemment employé. Ce métal en grenaille, en présence du chlorure d'argent pulvérulent et d'un excès d'acide chlorhydrique étendu, ne donne qu'un faible dégagement d'hydrogène; sur les parties en contact direct avec le chlorure, il ne se produit aucun gaz, tandis que le chlore est transformé en acide chlorhydrique et l'argent réduit à l'état métallique. La réaction se fait à froid; on l'utilise souvent pour retirer l'argent du chlorure d'argent lorsqu'on ne tient pas à avoir de l'argent tout à fait pur.

Le cuivre agit de la même manière en présence de l'ammoniaque, ce métal s'oxydant aux dépens de l'eau dont l'hydrogène réduit le chlorure.

La potasse et la soude décomposent le chlorure d'argent à l'ébullition, en donnant de l'oxyde d'argent cristallin.

La composition du chlorure d'argent a été fixée par un grand nombre d'analyses :

	Stas	Penny.	Marignac.	Berzelius.	Wenzel.
	—	—	—	—	—
Ag..........	75,273	75,27	75,34	75,33	75,33
Cl..........	24,727	24,73	24,66	24,67	24,67

SOUS-CHLORURE D'ARGENT.

La composition de ce corps, son existence même sont encore hypothétiques.

Il résulte des expériences de H. Vogel sur l'action des rayons solaires sur le chlorure d'argent que la lumière le décompose en dégageant du chlore, tandis qu'une portion passe à l'état de sous-chlorure; en même temps, le composé noircit. Cependant, Von Bibra (2) n'a pu constater aucune perte de poids sur

(1) *Berichte*, t XX, p. 2322, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, p. 192.
(2) *J. f. prakt. Chem.*, t. XII, p. 55.

du chlorure d'argent pur exposé à la lumière. Dans tous les cas, ces expériences ne peuvent conduire à aucune indication sur la formule du sous-chlorure.

On le prépare dans un état mieux défini en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le citrate de sous-oxyde d'argent. Ce dernier est obtenu en chauffant le citrate d'argent pendant plusieurs heures dans un courant d'hydrogène, jusqu'à ce que le sel ne perde plus de poids; on a alors une poudre noire qu'on lave à l'eau, et qu'on fait digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré.

C'est une poudre noire, dont la formule est Ag^4Cl^3.

L'ammoniaque, le cyanure de potassium le transforment rapidement en argent insoluble, tandis que le chlorure d'argent se dissout. L'acide azotique dissout de l'argent et laisse un résidu de chlorure.

On obtient un composé analogue, sous forme de petites lamelles noires, en faisant agir des feuilles d'argent sur le sesquichlorure de fer ou le bichlorure de cuivre.

Données thermiques. — L'acide chlorhydrique étendu transforme l'oxyde d'argent humide en chlorure d'argent insoluble, AgCl, en dégageant $+20^{Cal},1$ par équivalent.

La chaleur de formation du chlorure d'argent, à partir du chlore gazeux et de l'argent métallique solide, est de $+29^{Cal},2$ pour AgCl.

DEUXIÈME SECTION

BROMURES D'ARGENT.

BROMURE D'ARGENT AgBr.

Ce composé se rencontre dans la nature (p. 77).

On le prépare sous forme de précipité blanc jaunâtre en mélangeant des dissolutions de nitrate d'argent et d'acide bromhydrique ou d'un bromure alcalin.

D'après Stas (1), il peut se présenter sous divers états physiques très différents :

1° A l'état floconneux blanc;
2° A l'état floconneux jaune;
3° A l'état pulvérulent jaune intense;
4° A l'état pulvérulent blanc perlé;
5° A l'état grenu blanc jaunâtre;
6° A l'état cristallin ou fondu, jaune pur intense.

Le bromure d'argent floconneux prend naissance lorsqu'on précipite à froid un sel d'argent par l'acide bromhydrique ou un bromure en dissolution éten-

(1) *Ann. chim. phys.* (5), t. III, p. 289.

dus. Le précipité caillebotté est blanc lorsqu'on opère avec un excès de sel d'argent, et jaune foncé en présence d'un excès d'acide bromhydrique ou de bromure.

Le bromure floconneux se transforme en bromure pulvérulent blanc par agitation avec l'eau ; le changement est très lent pour les flocons jaunes, rapide avec les flocons blancs.

Les substances précédentes donnent par ébullition avec l'eau du bromure grenu blanc jaunâtre; lorsque l'ébullition est maintenue pendant plusieurs jours, on obtient le bromure blanc perlé sous forme de paillettes brillantes. Ces deux bromures sont très altérables par la lumière et même par la chaleur.

Les corps précédents fournissent par la fusion un bromure fondu de couleur jaune intense.

Les diverses modifications du bromure d'argent se transforment ainsi peu à peu pour aboutir à un état stable, qui est l'état cristallin.

D'après Berthelot (1), lorsqu'on précipite l'azotate d'argent par le bromure de potassium, la chaleur dégagée se fixe immédiament, et la température reste stationnaire :

$$KBr\ (1\ \text{éq.} = 2\ \text{lit.})\ \text{versé dans}\ AzO^6Ag\ (1\ \text{éq.} = 8\ \text{lit.}) \ldots\ + 20^{Cal},7,$$

tandis que lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans le bromure de potassium, on a d'abord :

$$AzO^6Ag\ (1\ \text{éq.} = 8\ \text{lit.})\ \text{versé dans}\ KBr\ (1\ \text{éq.} = 2\ \text{lit.}) \ldots\ + 17^{Cal},6,$$

puis la température s'élève peu à peu jusqu'à ce qu'on obtienne $+ 20^{Cal},6$; elle reste alors stationnaire.

Ces expériences, analogues à celles qu'on a citées plus haut pour le chlorure d'argent, indiquent un changement dans la constitution du bromure d'argent au moment où il se précipite, jusqu'à ce qu'il arrive à un état stable, voisin de l'état cristallisé. Cette transformation dégage + 3 Calories.

Entre 0 degré et 30 degrés, le bromure d'argent est complètement insoluble dans l'eau; à une température plus élevée, la solubilité n'est plus tout à fait négligeable et varie avec l'état physique du bromure.

Lorsqu'on chauffe le bromure d'argent, il fond en un liquide rouge, qui par refroidissement donne une masse cornée translucide jaune.

Sa densité est 6,35.

Sa chaleur spécifique est de 13,8 pour l'équivalent (188 grammes) ou de 0,174 pour 1 gramme.

La lumière l'altère rapidement, en le colorant en gris; il se dégage du brome. Cette action est utilisée en photographie. Il est soluble dans l'acide bromhydrique, qui, par évaporation, laisse déposer des octaèdres réguliers jaunâtres.

D'après Pohl (2), il est trente fois moins soluble dans l'ammoniaque que le

(1) *Ann. chim. phys.* (5), t. XXIX, p. 244.
(2) *J. f. prakt. Chem.*, t. LXXXII, p. 52.

chlorure; récemment précipité, il est deux fois aussi soluble que lorsqu'il a été desséché à 100 degrés. Il est aussi peu soluble dans les sels ammoniacaux.

Le nitrate de bioxyde de mercure le dissout à chaud et laisse déposer par refroidissement des cristaux de bromure d'argent (1).

Les bromures alcalins le dissolvent facilement et donnent des bromures doubles cristallisés. Berthelot (2) a isolé un de ces corps, qui répond à la formule AgBr,3KBr,HO.

Chauffé dans un courant de chlore, il donne de l'acide bromhydrique et du chlorure d'argent (Voy. plus loin, p. 330 et suiv.).

Il absorbe le gaz ammoniac.

Analyse.	Stas.	Marignac.	Balard.
Ag............	57,445	57,45	58,9
Br............	42,555	42,55	41,1

CHLOROBROMURES D'ARGENT.

Les minéralogistes désignent sous les noms d'*embolite*, de *megabromite* et de *microbromite*, des espèces jaunes ou vertes, cubiques, qui paraissent être des combinaisons en proportions variables du chlorure et du bromure d'argent. On ne les a pas reproduites artificiellement.

SOUS-BROMURE D'ARGENT.

Un composé analogue au sous-chlorure d'argent paraît prendre naissance lorsqu'on expose le bromure d'argent AgBr à la lumière. Il suffit de disposer au-dessus de ce corps, pendant cette réaction, une feuille de papier amidoné contenant de l'iodure de potassium, pour constater le dégagement de brome qui fait bleuir le papier. En même temps, le bromure se colore en gris. Vogel admet que dans cette transformation il se produit un sous-bromure.

Données thermiques. — La chaleur de formation du bromure d'argent AgBr, à partir des éléments, varie avec l'état physique du précipité.

Pour le composé amorphe, on a $+ 24^{\text{Cal}},7$ pour AgBr.

Pour le même corps, cristallisé, $+ 27^{\text{Cal}},7$.

A partir du brome gazeux.

Si l'on rapporte cette chaleur de formation au brome liquide, on trouve $+ 20^{\text{Cal}},7$ et $23^{\text{Cal}},7$.

Pour le bromure double d'argent et de potassium, Berthelot a trouvé :

$$2\text{KBr sol.} + \text{HO liq.} + \text{AgBr (état initial)} = \text{sel solide} = + 1^{\text{Cal}},4.$$

(1) Debray, *C. R.*, t. LXX, p. 995.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 25.

TROISIÈME SECTION

IODURES D'ARGENT.

IODURE D'ARGENT, AgI.

On le trouve dans la nature, en Bretagne, au Mexique et en Espagne, en cristaux du système rhomboédrique. Ce sont des prismes hexagonaux terminés par des pyramides. On le rencontre plus fréquemment en masses compactes, à éclat résineux, translucides.

On peut aussi l'obtenir en octaèdres réguliers, par l'action de l'acide iodhydrique sur l'argent. C'est donc un corps dimorphe.

Fizeau avait constaté, en 1867, que l'iodure d'argent hexagonal se contracte, lorsqu'on le chauffe, suivant la direction de l'axe principal, tandis qu'il se dilate suivant l'axe horizontal. La contraction est même plus grande que la dilatation; de sorte que les cristaux, non seulement changent de forme lorsqu'on les échauffe, mais diminuent de volume.

Lehmann a reconnu plus tard que l'iodure d'argent hexagonal fondu prend, en se solidifiant, la forme cubique.

Wernicke (1) a annoncé qu'un cristal d'iodure d'argent, examiné au microscope, change subitement de teinte (du jaune intense au blanc jaunâtre) lorsqu'il se refroidit, vers la température de + 138 degrés.

Enfin, Mallard et Le Chatelier (2) ont constaté que l'iodure hexagonal, énergiquement biréfringent à la température ordinaire, devient subitement monoréfringent à + 146 degrés, en absorbant $1^{Cal},6$ par équivalent (235 grammes).

En résumé, l'iodure d'argent cristallise en rhomboèdres dont l'angle est voisin de 90 degrés, mais un peu plus petit; sous l'action de la chaleur, l'axe principal se raccourcit jusqu'à ce que l'angle atteigne 90 degrés; le cristal est alors cubique. Cette transformation est endothermique ($-1^{Cal},6$) et s'opère à + 146 degrés. Ce phénomène paraît analogue à celui que présente la glace à 0 degré au moment de son changement d'état. Aussi Mallard et Le Chatelier ont-ils tenté d'abaisser la température de cette transformation par la pression. Ils ont constaté que sous une pression de 2475 kilogrammes par centimètre carré, le passage de l'iodure d'argent s'effectue à + 20 degrés.

Rodwell (3) a indiqué un autre état allotropique de l'iodure d'argent, qui, chauffé un peu au-dessous de son point de fusion et projeté dans l'eau, donne une masse jaune amorphe et friable.

Cependant, on obtient le plus souvent l'iodure d'argent sous la forme d'un précipité jaune pâle lorsqu'on ajoute à de l'azotate d'argent dissous de l'acide iodhydrique ou un iodure alcalin. L'iodure obtenu doit être lavé à l'abri des

(1) *Ann. phys. und. Chem.*, t. CXLII, p. 560 (1871).
(2) *C. R.*, t. XCVII, p. 102, et t. XCIX, p. 157; *Journ. de physique* (2), t. IV, p. 305.
(3) *Proced. Roy. Soc.* (1876-1877).

rayons directs du soleil, parce qu'il est très altérable à la lumière lorsqu'il se précipite ainsi, en retenant toujours des sels d'argent. Lorsqu'il est bien lavé, il est à peu près inaltérable à la lumière, et même complètement, d'après Carey Lea, s'il est tout à fait pur.

L'iodure d'argent fond au rouge en un liquide rouge foncé, qui devient jaune après refroidissement et solidification.

Sa densité est 5,61; elle augmente un peu lorsque la température s'élève, jusqu'à 146 degrés; au delà, elle diminue.

Sa chaleur spécifique est de 14,4 pour l'équivalent (235 grammes) ou de 0,062 pour 1 gramme.

L'iodure d'argent est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure et le bromure; à la température ordinaire, il faut 2500 parties de dissolution ammoniacale (densité, = 0,96) pour dissoudre 1 partie d'iodure.

Il est soluble dans les chlorures de potassium et de sodium, le cyanure de potassium, l'hyposulfite de soude. Il est, au contraire, très soluble à chaud dans l'azotate de bioxyde de mercure, qui l'abandonne en cristaux par refroidissement.

L'acide iodhydrique concentré le dissout aisément à chaud, et donne par refroidissement de grandes lames incolores, peu stables, d'iodhydrate, AgI,HI. Lorsque ces lamelles ont cessé de se déposer, on recueille des cristaux hexagonaux d'iodure d'argent (1).

Berthelot (2) a isolé un composé hydraté, $3\,AgI + HI + 14\,HO$.

L'iodure d'argent absorbe de grandes quantités de gaz ammoniac sec. Rammelsberg (3) a indiqué une combinaison, $2\,AgI,AzH^3$, formée dans ces conditions.

Isambert (4) a mesuré les tensions de dissociation de ce composé :

Températures.	Tension de AzH^3.
+ 20 degrés.	29 millimètres de mercure.
+ 34 —	79 —
+ 45 —	102 —
+ 53 —	178 —
+ 60,5 —	222 —
+ 63 —	236 —
+ 70 —	327 —
+ 76 —	460

Terreil (5) a obtenu, en chauffant en vase clos, à 100 degrés, de l'iodure d'argent qui avait absorbé du gaz ammoniac, avec un excès d'ammoniaque, un composé cristallisé, qui se dépose dans le tube par refroidissement. Il est en paillettes octogonales, qui deviennent violettes à l'air, et dont la composition

(1) Sainte-Claire-Deville, *C. R.*, t. XLII, p. 895.
(2) *Ann. phys. chim.* (5), t. XXIII, p. 89.
(3) *Ann. Phys. Chem.*, t. XLVIII, p. 151.
(4) Thèse de Doctorat ès sciences (1878).
(5) *Bull. Soc chim.*, t. XLI, p. 598.

correspond à $AgI,2AzH^3$ (trouvé AgI, pour 100, 87,93 au lieu de 87,35, et AzH^3 12,07 au lieu de 12,65).

En dissolvant l'iodure d'argent dans une dissolution chaude et concentrée d'iodure de potassium, on peut isoler deux espèces de cristaux formés par deux sels doubles :

$$AgI,2\,KI \quad \text{et} \quad AgI,KI\ (1).$$

Ditte (2), en opérant la dissolution à 70 degrés dans une liqueur d'iodure de potassium, saturée à froid, obtient le corps AgI,3KI,HO.

Berthelot (3) a préparé, en outre, par l'évaporation de l'eau mère des combinaisons AgI,2KI,HO et 2AgI,3KI,2HO.

L'iodure de calcium se combine à l'iodure d'argent lorsqu'on ajoute ce dernier corps à une dissolution chaude et concentrée du premier jusqu'à saturation. On obtient par refroidissement de longues aiguilles brillantes hydratées (4) AgI, CaI, 6HO.

On a signalé aussi deux combinaisons cristallisées d'iodure d'argent et d'azotate d'argent :

$$AgI,AgO,AzO^5\ (5).$$
$$AgI,2(AgO,AzO^5)\ (6).$$

D'après Sturemberg (7), il existe des combinaisons complexes d'iodure d'argent, d'azotate d'argent et d'azotate de plomb, dont la formule est :

$$2\,AgI + PbO,AzO^5 + 4(AgO,AzO^5).$$
$$AgI + PbO,AzO^5 + AgO,AzO^5.$$

On les obtient en dissolvant de l'iodure de plomb dans de l'azotate d'argent.

Nous reviendrons avec plus de détails sur ces diverses combinaisons doubles ou triples à propos de l'azotate d'argent.

Analyse.	Calculé.	Stas (moyenne).	Marignac.	Damour.
Ag.........	45,97	45,97	45,904	45,72
I..........	54,03	54,03	54,096	54,03
	100,00	100,00	100,000	99,75

Données thermiques. — Comme pour le bromure, la chaleur de formation de l'iodure d'argent varie avec l'état physique de ce composé, le précipité

(1) Boullay, *Ann. chim. phys.*, t. XXXIV, p. 377.
(2) Berthelot, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 24.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 25.
(4) Maxwel Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, n° 185, 1878; *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 411.
(5) Kremer, *J. f. pr. Chem.*, t. LXXI, p. 54.
(6) Riche, *J. pharmacie* (3), t. XXXIII, p. 343; Weltzien, *Ann. Chem. Pharm.*, t. XCV, p. 127.
(7) *Arch. pharm.* (2), t. CXLIII, p. 12, et Risse, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXI, p. 39.

amorphe se modifiant peu à peu pour passer à un état stable voisin de l'iodure cristallisé. A partir de l'iode gazeux, on trouve :

Pour AgI amorphe de $+ 14^{Cal},1$ à $+ 19,7$.
Pour AgI cristallisé $+ 19^{Cal},7$.

à partir de l'iode gazeux,
et à partir de l'iode solide de $+ 8,^{Cal}7$ à $+ 14,3$ et $+ 14^{Cal},3$ (1).

La chaleur de formation de l'iodhydrate $3AgI + HI + 14HO$ est de $+ 21^{Cal},6$ à partir de l'eau liquide et de HI gazeux.

Pour les iodures doubles d'argent et de potassium, Berthelot a trouvé :

3KI sol. + HO liq. + AgI (état initial) = sel solide = $+ 3^{Cal},7$.
2KI sol. + HO liq. + AgI — = — = $+ 5^{Cal},6$.
3KI sol. + 2HO liq. + 2AgI — = — = $+ 10^{Cal},5$.

Action des halogènes et des hydracides sur les chlorure, bromure et iodure d'argent.

Lorsqu'on consulte les tableaux de thermochimie publiés dans l'*Essai de mécanique chimique* de Berthelot ou dans l'*Annuaire du bureau des Longitudes*, on constate que les chaleurs de formation des trois sels haloïdes d'argent augmentent en suivant une progression régulière lorsqu'on va de l'iodure au chlorure à partir des halogènes pris sous des états comparables. Au contraire, le dégagement de chaleur correspondant à l'action des hydracides étendus sur l'oxyde d'argent augmente du chlorure à l'iodure.

Cl gaz + Ag = AgCl = $+ 29^{Cal},2$.
Br gaz + Ag = AgBr = $+ 24^{Cal},7$ puis $+ 27^{Cal},7$.
I gaz + Ag = AgI = $+ 14^{Cal},1$ puis $+ 19^{Cal},7$.

HCl étendu + AgO = $+ 20^{Cal},1$.
HBr étendu + AgO = $+ 22^{Cal},5$ puis $+ 25^{Cal},5$.
HI étendu + AgO = $+ 26^{Cal},5$ puis $+ 32^{Cal},5$.

Il en résulte que le chlore doit déplacer le brome et l'iode du bromure et de l'iodure d'argent, et le brome l'iode de l'iodure, tandis que l'acide iodhydrique déplace les acides chlorhydrique et bromhydrique dans les chlorure et bromure, et que l'acide bromhydrique déplace l'acide chlorhydrique dans le chlorure d'argent. C'est une application directe du principe du travail maximum :

« Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie

(1) En versant de l'iodure de potassium dans l'azotate d'argent, on obtient immédiatement le dégagement de chaleur correspondant à $+ 14^{Cal},3$; au contraire, en versant de l'azotate d'argent dans l'iodure de potassium, on observe une modification lente du précipité (Berthelot, *Ann. chim. phys.* (5), t. XXIX, p. 242).

étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

Le même principe nous apprend que les réactions inverses ne sont pas possibles.

En fait, un courant de chlore déplace l'iode dans l'iodure d'argent, de même que le brome est déplacé par le chlore dans le bromure, et il est connu de tous que le chlore et le brome mettent l'iode en liberté dans les iodures alcalins, et que le chlore sépare le brome dans les bromures, conformément aux mêmes lois. Bien avant la connaissance de ces données thermiques, Balard, en découvrant et isolant le brome, mettait à profit ces réactions de déplacement qui sont générales et partout enseignées.

Les déplacements réciproques des hydracides combinés avec l'oxyde d'argent obéissent aussi aux lois générales qui précèdent.

Cependant, un savant russe, Potilitzine, a entrepris récemment un grand nombre d'expériences pour rechercher si ces déplacements étaient complets et si les réactions inverses ne pouvaient pas se produire au moins en partie (1).

Ces travaux, publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Saint-Pétersbourg*, ont été résumés dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* pendant ces dernières années. Voir notamment t. XXXV, p. 105, p. 167, p. 562 et p. 667 en 1880, et t. XXXVIII, p. 258 en 1882. Ces recherches portaient sur les déplacements réciproques observés soit avec les sels haloïdes alcalins, soit avec les sels haloïdes d'argent, sous l'influence d'un autre halogène ou d'un autre hydracide. Berthelot a longuement discuté les arguments donnés par Potilitzine à mesure qu'il les produisait, et institué de nombreuses expériences à l'appui de ces explications. On en trouvera le résumé soit dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, soit dans les *Annales de physique et de chimie* (2).

Nous indiquerons ici très brièvement le sens général de la discussion, du moins pour ce qui concerne la décomposition des sels haloïdes d'argent soit par les hydrabides, soit par les halogènes.

En partant des nombres donnés plus haut, on voit que la formation des trois systèmes

	$HCl + AgI$	$HCl + AgBr$	$HBr + AgI$
dégagent	$+ 13^{Cal},3$	$+ 7^{Cal},0$	$+ 6^{Cal},3.$

de plus que celle des trois systèmes réciproques qui leur correspondent :

$$HI + AgCl \qquad HBr + AgCl \qquad HI + AgBr.$$

Cependant, en faisant passer pendant quarante-huit heures à 300 degrés de l'acide chlorhydrique sec sur du bromure d'argent, Potilitzine constata qu'il y avait 4,25 pour 100 de bromure d'argent remplacé par du chlorure. Ce savant

(1) Hautefeuille (*Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 200) avait signalé des phénomènes analogues pour les sels d'argent.

(2) Voy. notamment *Ann. phys. chim.* (5), t. XXIII, p. 85, 94, 102, et t. XXIX, p. 271, 277 et 343.

concluait de ces expériences, répétées d'ailleurs sur les sels alcalins, que ce partage est en contradiction avec le principe du travail maximum, faisant remarquer que, dans ces conditions, les corps réagissaient sans qu'il soit possible d'admettre la formation de produits intermédiaires, et qu'on avait ainsi un exemple d'un déplacement s'opérant avec absorption de chaleur, tandis que la réaction contraire en dégage.

De même, en employant à froid l'acide chlorhydrique dissous, le même savant obtenait un déplacement de 1 à 2 pour 100 de brome auquel se substituait le chlore de l'acide. Des phénomènes du même genre étaient constatés dans l'action des divers chlorures dissous sur le bromure d'argent à la température ordinaire. Dans ces dernières expériences, que l'on étendait aussi à l'iodure d'argent, on a trouvé qu'en présence d'un très grand excès de chlorure de sodium, au bout de treize jours on peut avoir 9,69 pour 100 de brome remplacé par du chlore, en ayant soin de remplacer quatre ou cinq fois le chlorure de sodium par du liquide neuf. Avec le chlorure de potassium, on a pu aller jusqu'à 26,24 pour 100 de brome. En comparant les quantités de brome ainsi éliminées et remplacées par du chlore dans divers bromures, Potilitzine remarqua qu'elles variaient en raison inverse du poids atomique des éléments contenus dans les bromures.

Enfin, dans des expériences inverses, le même savant, faisant passer du brome sur du chlorure d'argent, obtenait une élimination d'une petite quantité de chlore qui était remplacée par une dose équivalente de brome. Cependant, ces réactions anormales :

$$\text{Br gaz} + \text{AgCl} = \text{Cl} + \text{AgBr}.$$
$$\text{I gaz} + \text{AgBr} = \text{Br} + \text{AgI}.$$

absorberaient : la première, $+ 1^{cal},5$; la seconde, $+ 8^{cal},0$.

Il est utile de faire tout d'abord, au sujet de ces expériences, une remarque fondamentale :

Les données thermochimiques qui se trouvent dans les tables ont été déterminées à la température ordinaire. Sans doute il arrive le plus souvent que les changements qu'il faudrait leur faire subir pour les rendre applicables aux températures élevées sont de peu d'importance, ce qui explique qu'elles permettent de prévoir un grand nombre de réactions qui ont lieu au rouge ; cependant, les chaleurs spécifiques des composants et des composés variant notablement dès qu'on élève la température, Berthelot, dans un de ses mémoires, fait observer que ces nombres ne peuvent être appliqués avec pleine certitude à ce qui se passe aux températures élevées.

On peut ajouter que cette application est d'autant plus incertaine, que l'écart thermique qui détermine le sens du phénomène est plus petit, comme c'est le cas, par exemple, pour la réaction

$$\text{Br gaz} + \text{AgCl} = \text{Cl} + \text{AgBr},$$

qui dégage seulement $+ 1^{Cal},5$ de plus que la substitution inverse.

D'ailleurs, il est tout à fait impossible, avec nos moyens actuels, de savoir si

dans un tube chauffé au rouge il se produit une réaction endothermique ou exothermique lorsque la quantité de chaleur dégagée ou absorbée est faible.

Mais on peut discuter de plus près ceux des phénomènes indiqués par Potilitzine, qui se produisent à froid (action des dissolutions d'acide chlorhydrique ou de chlorures solubles sur le bromure d'argent) et déterminer avec précision :

1° Si la réaction observée est endothermique, comme l'admet le savant russe;

2° Dans le cas où elle est exothermique, c'est qu'il se produirait des composés intermédiaires, contrairement à ses prévisions; il conviendrait de les rechercher;

3° Enfin, même pour les réactions anormales qui se produisent à haute température, on pourrait se demander s'il n'existerait pas dans les conditions mêmes de l'expérience des composés intermédiaires dont la formation exothermique compenserait (même, s'il y a lieu, en tenant compte de leur état de dissociation) l'absorption qui devrait se produire si le déplacement était simple.

C'est pour répondre à cet ensemble de questions que Berthelot institua ses expériences; en voici les principaux résultats :

1° Déplacement des halogènes dans les sels haloïdes d'argent par l'action des hydracides.

Le bromure d'argent ne change pas de poids dans un courant d'acide chlorhydrique à froid, mais au rouge sombre la substitution a lieu partiellement; cette substitution se fait plus facilement encore, même à froid, avec les bromures de sodium ou de potassium, bien qu'elle soit toujours partielle et ne porte le plus souvent que sur quelques centièmes.

Le bromure d'argent traité par l'acide chlorhydrique dissous à froid se transforme aussi partiellement en chlorure; de même pour les bromures alcalins. Mais le fait capital à noter, c'est que cette transformation est exothermique. Il se produit donc autre chose que la simple substitution $AgBr + HCl = AgCl + HBr$, qui serait endothermique et dont la production directe serait contraire au principe du travail maximum.

Du moins, le signe thermique de la réaction a été trouvé positif dans les cas où cette détermination est possible, c'est-à-dire dans les actions par voie humide.

D'ailleurs, et pour expliquer ce dégagement de chaleur, Berthelot a recherché si l'acide bromhydrique qui se dégage ne peut pas s'unir au bromure, ou si l'acide chlorhydrique employé ne peut former des chlorhydrates de bromures. En fait, de semblables composés existent; on en a signalé plusieurs qui sont cristallisés et ont été isolés. C'est même la règle générale qu'un hydracide HCl, HBr ou HI, mis en présence d'un chlorure, d'un bromure ou d'un iodure forme toujours une quantité plus ou moins grande d'un corps analogue aux chlorhydrates de chlorures, tels que :

	HCl,MCl	ou	HCl,MBr	ou	HCl,MI.
ou bien	HBr,MCl		HBr,MBr		HBr,MI.
ou encore	HI,MCl		HI,MBr		HI,MI.

soit à équivalents égaux, soit en proportions diverses. (1) Ces corps se forment

(1) Ceux de ces composés qui ont été isolés sont hydratés, mais cette circonstance ne rend pas leur formation impossible, dans les expériences qui sont faites en présence de l'eau.

avec un dégagement de chaleur qui atteint presque toujours plusieurs calories, et peut largement compenser l'absorption produite par la substitution partielle observée.

Il est vrai que ces composés sont presque tous très dissociables, mais dans les dissolutions la présence d'un excès de l'hydracide leur donne de la stabilité, et, dans les expériences par voie sèche, on a montré que plusieurs d'entre eux pouvaient exister même au rouge.

Cet état de dissociation plus ou moins avancé de ces composés secondaires explique même pourquoi la réaction est limitée ;

2° Déplacements des halogènes par d'autres halogènes.

Le bromure d'argent est partiellement transformé en iodure par l'action de l'iode ; le chlorure, partiellement transformé en bromure par l'action du brome. Ces réactions sont également exothermiques, au moins dans tous les cas où l'on a pu les répéter dans le calorimètre, et non endothermiques, comme il arriverait si la substitution se bornait aux réactions :

$$AgBr + I = Br + Ag.$$
$$AgCl + Br = Cl + AgBr.$$

Là encore, des composés secondaires interviennent. Ce sont d'abord les chlorure et bromure d'iode et le chlorure de brome. Berthelot a trouvé :

$$I \text{ gaz} + Cl \text{ gaz} = ICl \text{ solide} = + 12^{Cal},1.$$
$$I \text{ gaz} + Cl \text{ gaz} = ICl^3 \text{ solide} = + 21^{Cal},7.$$
$$I \text{ gaz} + Br \text{ gaz} = IBr \text{ solide} = + 11^{Cal},9.$$
$$Cl \text{ gaz} + Br \text{ gaz} = BrCl \text{ liquide} = + 4^{Cal},6.$$

Il n'est pas étonnant que de telles quantités de chaleur changent le sens des phénomènes lorsque la réaction

$$AgCl + Br = Cl + AgBr,$$

par exemple, absorbe seulement $- 1^{Cal},5$ et produisent un effet positif.

Berthelot a constaté encore la formation des perbromures et periodures, tels que KBr^3, KI^3. Ainsi,

$$KBr \text{ sol.} + Br^2 \text{ gaz} = KBr^3 \text{ solide} = + 10^{Cal},9.$$

Enfin, il faut aussi tenir compte des composés analogues aux chlorobromures, chloroiodures, bromoiodures. Ainsi,

$$BaCl + BaBr \text{ dégage } + 2^{Cal},5 \text{ à froid.}$$

Ces sels doubles se forment principalement à haute température et doivent intervenir surtout dans les déplacements par voie sèche. On connaît d'ailleurs un chlorobromure d'argent.

Les deux premiers genres de composés secondaires (tels que chlorure de

brome et perbromures) interviennent au contraire surtout dans les déplacements par voie humide, à froid. Mais tous les trois doivent avoir leur part dans l'explication des phénomènes observés, car, d'une part, certains chlorobromures se forment à froid, et, d'autre part, certains perbromures ou periodures persistent au rouge.

L'état de dissociation de ces corps explique, ici encore, pourquoi la substitution est limitée.

Ainsi, et pour résumer cette discussion, la réaction fondamentale est le déplacement direct et exothermique du brome par le chlore, de l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique. Cependant, la substitution inverse se fait également, mais toujours partiellement, et ce déplacement accessoire n'est pas simple; il est subordonné à la formation de certains composés secondaires dissociables qui, lorsqu'ils peuvent exister, dans les conditions de l'expérience, en quantité suffisante, peut compenser l'absorption produite par la substitution inverse et changer en partie le sens de la réaction.

Loin d'être en contradiction avec l'énoncé du principe du travail maximum, ces faits, lorsqu'on y réfléchit, n'en sont qu'une nouvelle et précieuse confirmation, puisque tous ces déplacements aboutissent toujours à un dégagement de chaleur. Dans ces conditions, on doit se féliciter que ces objections aient été soulevées contre une des lois les mieux établies de la chimie générale, puisqu'elles ont abouti à une discussion qui a enrichi la science d'un grand nombre de faits qui n'étaient pas soupçonnés et qui jouent un rôle considérable dans beaucoup de réactions et d'équilibres chimiques.

QUATRIÈME SECTION.

FLUORURES D'ARGENT.

FLUORURE D'ARGENT, AgFl.

Ce composé s'obtient en dissolvant de l'oxyde ou du carbonate d'argent dans une dissolution d'acide fluorhydrique exempt d'acide hydrofluosilicique. On évapore ensuite la dissolution. On recueille des prismes volumineux, incolores, contenant quatre équivalents d'eau :

$$AgFl + 4HO.$$

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, déliquescents, très facilement fusibles (1).

Pour avoir le sel anhydre, il suffit de placer cet hydrate dans le vide sec, puis de fondre le résidu, pour détruire un peu d'oxyfluorure qui se forme toujours.

Il se présente alors sous forme d'une masse cornée, noire et brillante, qui

(1) Fremy, *Ann. chim. phys.* (3), t. XLVII, p. 39.

contient un peu d'argent métallique. Avant la fusion, le sel desséché est une poudre jaune très déliquescente, mais mélangée d'oxyfluorure.

Guntz (1) prépare ce corps dans un état de pureté plus satisfaisant, en préparant une dissolution sursaturée, faisant cristalliser le sel hydraté par l'introduction d'un cristal déjà formé et desséchant dans le vide. On opérant ainsi, on évite à la fois l'oxyfluorure et l'argent métallique.

Marignac (2) a obtenu, en suivant à peu près la même méthode, un autre hydrate :

$$AgFl + 2HO,$$

en octaèdres à base carrée, assez gros, éclatants, déliquescents, qui se colorent en brun à la moindre élévation de température. On peut déshydrater presque complètement ce composé dans le vide sec.

Il paraît se produire un fluorhydrate de fluorure d'argent par l'action de l'acide fluorhydrique en excès sur le fluorure neutre, car l'acide fluorhydrique liquide, versé sur des cristaux de fluorure neutre, dégage beaucoup de chaleur, mais ce corps n'a pas été isolé (Guntz).

Analyse.		Calculé.	Trouvé (Guntz).	Fremy.	Pfaundler.
AgFl —.....	Ag........	85,05	84,80	84,82	»
AgFl + 4HO.	Ag........	66,25	66,11	65,3	66,74
—	Fl........	11,65	11,61	»	12,08
—	HO.......	22,10	22,28	22,3	22,12
			(Marignac).		
AgFl + 2HO.	Ag........	74,55	73,2-75,24	»	»
—	Fl.........	13,03	13,37	»	»
—	HO........	12,42	»	»	»

Données thermiques. — L'acide fluorhydrique dissous (1 éq. = 2^l) agissant sur AgO précipité donne $+ 7^{cal},3$ pour un équivalent.

On en déduit :

$$AgO \text{ précipité} + HFl \text{ gaz} = AgFl \text{ sol.} + HO \text{ sol.} = + 16^{Cal},4,$$

et à partir du fluor gazeux, mais hypothétiquement (3) :

$$Ag \text{ sol.} + Fl \text{ gaz} = AgFl \text{ sol.} = + 25^{Cal},6.$$

La chaleur de dissolution de l'hydrate à 4 équivalents d'eau est de $- 1^{cal},5$ pour AgFl + 4HO.

D'où :

$$AgFl \text{ sol.} + 4HO \text{ liq.} = AgFl,4HO \text{ sol.} = + 4^{Cal},9.$$

Le fluorure d'argent a été employé par plusieurs savants dans des expériences qui avaient pour but d'isoler le fluor.

(1) *Ann. chim. phys.* (6), t. III, p. 42.
(2) *Ann. mines* (5), t. XII, p. 21.
(3) Voy. Guntz, *Ann. chim. phys.* (6), t. III, p. 45 (1884).

Davy faisait agir le chlore sec gazeux, dans des vases de verre, sur le fluorure d'argent. Le chlore se combinait à l'argent et on trouvait le vase plein d'oxygène; le fluor, chassé par le chlore, avait attaqué le verre et mis en liberté de l'oxygène. En employant des vases de platine, les parois intérieures se recouvraient de fluorure de platine.

Aimé a répété la même expérience en opérant dans des vases de verre recouverts à l'intérieur d'une couche de caoutchouc; l'hydrogène de ce corps était chassé par le fluor, qui carbonisait le caoutchouc. Les frères Knox employèrent des vases de fluorine; le gaz obtenu était incolore, mais on manque de détails précis sur leurs expériences.

Frémy (1) tenta l'électrolyse du fluorure d'argent fondu et d'autres fluorures. Celui de potassium seul put donner un gaz odorant qui était peut-être le fluor.

Kämmerer (2) fit d'autres essais avec l'iode et le fluorure d'argent; il isola un gaz qui n'attaquait pas le verre, absorbable par la potasse et ne contenant ni silice ni iode. Cependant, Pfaundler (3), répétant ces mêmes expériences, obtint des résultats moins nets.

FLUORURE DOUBLE D'ARGENT ET DE SILICIUM.

Sa formule est $SiFl^2 + AgFl + 4HO$. On l'obtient en évaporant la liqueur provenant de la dissolution de l'oxyde d'argent dans l'acide hydrofluosilicique. Ce sont des cristaux blancs, grenus, déliquescents. Il fond au-dessous de 100 degrés, et, lorsqu'on le chauffe au rouge, laisse un résidu d'argent et un peu de silice.

En ajoutant à la dissolution aqueuse de ce sel une petite quantité d'ammoniaque, Marignac a obtenu un composé basique jaune clair (4) :

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Marignac).
Ag	50,24	51,13
Si	6,51	6,17
Fl	26,54	»
HO	16,74	»

FLUORURE DOUBLE D'ARGENT ET D'ÉTAIN.

$$SnFl^2 + AgFl + 4HO.$$

Analyse.

	Calculé.	Trouvé (Marignac).	
Ag	41,54	40,90 —	41,25
Sn	22,69	23,84 —	22,89
Fl	21,92	»	»
HO	13,85	»	»

(1) *Ann. chim. phys.* (3), t. XLVII, p. 5.
(2) *J. f. prakt. Chem.*, t. LXXXV, p. 452.
(3) *Wiener Akad. Ber.*, t. XLVI, p. 258.
(4) *Ann. des mines* (5e série), t. XV, p. 270.

FLUORURE DOUBLE D'ARGENT ET DE TITANE.

$TiFl^2 + AgFl + 4 HO$.

Ces deux composés, qui ont des formules pareilles à celle du fluosilicate, ont été préparés par Marignac.

CINQUIÈME SECTION.

CYANURES D'ARGENT.

CYANURE D'ARGENT. — AgCy.

On prépare le cyanure d'argent en précipitant une dissolution d'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique ou un cyanure alcalin. On doit éviter d'employer un excès de cyanure qui dissoudrait le cyanure d'argent en formant un sel double. Le meilleur moyen de l'avoir pur consiste à ajouter à un équivalent d'azotate d'argent dissous un équivalent du cyanure double soluble $AgCy + KCy$; on obtient 2AgCy précipité, et il reste en dissolution $KAzO^6$.

Il importe, dans cette préparation, de n'employer que du cyanure de potassium pur, le produit commercial contenant souvent du carbonate, du cyanate, du chlorure ou du ferrocyanure, sels qui donneraient aussi des précipités avec le sel d'argent (1).

Le cyanure d'argent est blanc, insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante.

Il brunit lentement à la lumière. Chauffé au-dessus de 125 degrés, au contact de l'air, il se colore en se décomposant, et, à une température plus élevée, on obtient un résidu d'argent. Chauffé à l'abri de l'air, il fond, puis se boursoufle en dégageant du cyanogène. Cette décomposition du cyanure d'argent par la chaleur à l'abri de l'air a été étudiée par Thanlow (2), puis par Liebig (3).

D'après Thanlow, la moitié du cyanogène est éliminée, et la masse qui reste, blanc d'argent, très poreuse, est du paracyanure d'argent Ag^6Cy^3. Ce chimiste crut distinguer dans le gaz dégagé des propriétés différentes de celles du cyanogène (odeur, densité, point de liquéfaction, etc.), et proposa de l'appeler gaz carbazotique.

Liebig montra que ce composé est bien du cyanogène ordinaire. Il remarqua, en outre, qu'en chauffant plus fortement le résidu de paracyanure d'argent on obtenait un carbure d'argent et un dégagement d'azote.

Chauffé avec un grand excès d'eau, à 280 degrés, le cyanure d'argent donne

(1) On pourrait éliminer le cyanate et le carbonate en faisant digérer le précipité avec de l'acide azotique.

(2) *J. f. prakt. Chem.*, t. XXXI, p. 220.

(3) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 21, et t. L, p. 357.

du carbonate d'ammoniaque qui reste dissous, et de l'argent qui se dépose en cristaux souvent très nets (1).

Le chlore décompose le cyanure d'argent et le transforme en chlorure.

L'ammoniaque le dissout en fournissant un composé qu'on peut isoler par évaporation et qui a pour formule $AgCy + AzH^3$. On obtient le même corps en mélangeant une solution d'azotate d'argent ammoniacal avec un cyanure. Les cristaux sont clinorhombiques ; au contact de l'air ou de l'eau, ils perdent très rapidement leur ammoniac et se détruisent. On peut les chauffer à 200 degrés, sans altération, avec une dissolution ammoniacale.

La plupart des acides décomposent à chaud le cyanure d'argent, en mettant l'acide cyanhydrique en liberté. On a plusieurs fois mis à profit cette réaction pour préparer l'acide cyanhydrique, soit qu'on cherche à l'obtenir très pur, soit qu'on désire en avoir rapidement. Le procédé d'Everitt (2) consiste à ajouter à un poids connu de cyanure d'argent une quantité soit équivalente, soit un peu plus faible, d'acide chlorhydrique ; le liquide décanté est une solution d'acide cyanhydrique dont on connaît le titre.

L'acide nitrique ne décompose pas le cyanure d'argent, mais le dissout seulement à l'ébullition.

Le soufre le convertit à chaud en sulfocyanate.

Le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone forme du chlorure d'argent et un autre composé qui se dissout à chaud dans le sulfure de carbone et se dépose par refroidissement en cristaux blancs, nacrés, très brillants, qui se subliment en partie lorsqu'on les chauffe. Le résidu a pour composition $C^4Az^2S^6$ et la portion sublimée $C^4Az^2S^2$. La formule des cristaux est à peu près S^2Cy, mais ce corps s'altère même dans des vases hermétiquement clos, en se colorant en jaune (3).

Le bromure de sélénium réagit de même sur le cyanure d'argent, en solution sulfocarbonique, et donne naissance à du séléniure de cyanogène Se^2Cy. Ce corps se dissout dans le sulfure de carbone et cristallise en lamelles nacrées.

Les deux chlorures de phosphore donnent, avec le cyanure d'argent, du tricyanure de phosphore $PhCy^3$ et du chlorure d'argent (4).

Le cyanure d'argent se dissout abondamment dans l'hyposulfite de soude et dans le ferrocyanure de potassium, en donnant des sels doubles cristallisables.

Beaucoup de sels ammoniacaux et de chlorures alcalins ou alcalino-terreux dissolvent aussi le cyanure d'argent en donnant des sels doubles; ce composé a, comme le cyanure de mercure, une grande tendance à former des combinaisons doubles, mais on n'en connaît bien qu'un petit nombre, particulièrement les cyanures doubles et la combinaison d'azotate et de cyanure d'argent.

(1) Reynoso, *Ann. chim. phys.* (3), t. XLV, p. 111.
(2) *Phil. Mag.* (3), t. VI, p. 100.
(3) Schneider, *J. prakt. Chem.*, t. CIV, p. 83.
(4) Huebner et Wehrhane, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXVIII, p. 251 et CXXXII, p. 277.

CYANURE D'ARGENT ET AZOTATE D'ARGENT, $2AgCy + AgAzO^6$.

Le nitrate d'argent en dissolution concentrée et bouillante dissout rapidement le cyanure d'argent récemment précipité ; la liqueur donne par le refroidissement de petites aiguilles anhydres que l'eau décompose et qui détonent lorsqu'on les chauffe (1). Leur formule est $2AgCy + AgAzO^6$.

CYANURE DOUBLE D'ARGENT ET DE POTASSIUM, $AgCy + KCy$.

On le prépare en dissolvant à chaud, dans une dissolution concentrée de cyanure de potassium, soit du cyanure d'argent, soit de l'iodure ou du chlorure, ou même de l'argent métallique. On l'obtient aussi par l'action du cyanure de potassium sur le cyanate, le ferrocyanure, ou le ferricyanure d'argent. Il est important dans cette préparation d'employer du cyanure de potassium exempt de cyanure de sodium, condition que remplit rarement le sel commercial.

Ce cyanure double se dépose en octaèdres réguliers incolores, inodores, anhydres, d'une saveur métallique. Les cristaux ont souvent l'apparence de feuilles de fougère ou de tables hexagonales provenant de l'aplatissement des octaèdres. On a signalé aussi des cristaux hydratés de forme différente ; mais d'après Baup (2), ce prétendu hydrate n'est autre chose qu'un cyanure triple d'argent de potassium et de sodium provenant de la présence du sodium dans le cyanure de potassium employé.

La formule des cristaux octaédriques est $AgCy + KCy$. On fait un fréquent usage de ce composé dans l'argenture galvanique, en lui ajoutant un excès de cyanure de potassium. Il est soluble dans l'eau et l'alcool ; la lumière ne l'altère pas.

CYANURE DOUBLE D'ARGENT ET DE SODIUM, $AgCy + NaCy$.

Ce corps se prépare comme le précédent, en dissolvant le cyanure d'argent dans le cyanure de sodium, et évaporant la liqueur.

Ces dissolutions de cyanures doubles ne sont précipitées ni par les alcalis ni par les chlorures ; on ne peut y reconnaître la présence de l'argent que par l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins.

CYANURE TRIPLE D'ARGENT, DE POTASSIUM, ET DE SODIUM :

$$4AgCy + 3KCy + NaCy \quad \text{ou} \quad 3(AgCy,KCy) + AgCy,NaCy.$$

On le prépare habituellement avec le cyanure de potassium du commerce qui contient du sodium. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

(1) Berzélius, *Traité de chimie* (1847), t. IV, p. 278.
(2) *Ann. chim. phys.* (3), t. LIII. p. 462 et suiv.

CYANURE DOUBLE D'ARGENT ET DE BARYUM, AgCy + BaCy + HO.

Weselsky (1) prépare ce composé en traitant un mélange des deux carbonates métalliques, dans lequel le carbonate de baryte se trouve en excès, par l'acide cyanhydrique; on filtre la liqueur qui laisse déposer des mamelons incolores de sel double. Il devient anhydre à 100 degrés.

En précipitant ce sel dissous par l'acide sulfurique en proportion équivalente à celle du baryum, et évaporant la liqueur, on a une dissolution qui contiendrait l'acide argentocyanhydrique, HCyAgCy (2).

CYANURE DOUBLE D'ARGENT ET DE THALLIUM, AgCy + TlCy.

Ce sel a été obtenu par Fronmüller (3), en dissolvant le cyanure d'argent dans une dissolution concentrée de cyanure de thallium. Les cristaux sont anhydres, blancs, solubles dans l'eau. Il peut être chauffé à 100 degrés; par fusion, il se détruit; à + 16 degrés, 100 parties d'eau en dissolvent 16 parties.

CYANURE DOUBLE D'ARGENT ET DE CADMIUM, AgCy + 2CdCy.

Schüler (4) qui s'est occupé des cyanures doubles de cadmium, prépare ce composé au moyen du cyanure double de cadmium et de potassium que l'on obtient au moyen de l'acétate de cadmium et du cyanure de potassium; ce sel double précipite en blanc, dans le nitrate d'argent, le corps AgCy + 2CdCy.

CYANURE DOUBLE D'ARGENT ET D'OR, AgCy,AuCy.

Il s'obtient par double décomposition entre l'azotate d'argent et le cyanure double d'or et de potassium.

AUTRES CYANURES DOUBLES.

Le cyanure double d'argent et de potassium précipite un grand nombre de sels métalliques en donnant des cyanures doubles d'argent et d'un autre métal. Les sels de zinc, cadmium, plomb, manganèse, nickel, mercure, cuivre, sont précipités en blanc; les sels ferreux en vert, les sels de cobalt en rose pâle. L'étude détaillée de ces combinaisons n'est pas encore faite.

(1) *Berichte* (1869), p. 588.
(2) Millet, *N. J. pharm.*, t. III, p. 443.
(3) *Berichte* (1878), p. 91.
(4) *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXXVII, p. 34.

FERROCYANURE D'ARGENT (1), Ag^2FeCy^3.

C'est le précipité blanc qui se forme lorsqu'on ajoute du ferrocyanure de potassium à un sel d'argent. Il se dissout dans l'ammoniaque, mais non dans les sels ammoniacaux. Il bleuit à l'air lentement à la température ordinaire, plus rapidement lorsqu'on chauffe. Au rouge vif, il se dégage un mélange d'azote et de cyanogène, et il reste un carbure de fer et de l'argent.

L'acide sulfurique le dissout en laissant un résidu jaune; il se dépose bientôt du sulfate d'argent. L'acide azotique le transforme en ferricyanure jaune orangé. L'acide chlorhydrique et les autres acides sont sans action.

Le cyanure de potassium forme du ferrocyanure de potassium, tandis qu'une portion s'unit au cyanure d'argent formé, comme l'indique l'équation :

$$Ag^2FeCy^3 + 4KCy = 2(KCy, AgCy) + FeK^2Cy^3.$$

FERRICYANURE D'ARGENT, $Ag^3Fe^2Cy^6$.

On le prépare en précipitant l'azotate d'argent par le ferricyanure de potassium. C'est un sel orangé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, et à chaud dans le carbonate d'ammoniaque. Le cyanure de potassium le décompose comme le ferrocyanure, grâce à la tendance qu'ont les deux cyanures à former un sel double.

FERRICYANURE D'ARGENT AMMONIACAL.

$$2(Ag^3Fe^2Cy^6) + 3AzH^3 + 2HO.$$

On obtient ce composé en précipitant par le ferricyanure de potassium une dissolution ammoniacale d'azotate d'argent, ou encore en traitant par l'ammoniaque le ferricyanure d'argent récemment précipité et humide. C'est un corps d'aspect cristallin, rouge carmin. Il est soluble dans l'ammoniaque, décomposable par l'eau chaude et par les acides (2).

NITROFERRICYANURE D'ARGENT (nitroprussiate), $Ag^2Fe^2Cy^5AzO^2 + 2HO$.

C'est le précipité couleur chair qui se forme par double décomposition entre les sels d'argent et les nitroprussiates alcalins. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide azotique; il peut se dissoudre dans l'ammoniaque et s'y combiner.

(1) Glassford et Napier, *Phil. Mag.* (3), t. XXV, p. 71.
(2) Gintl, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. V, p. 702.

COBALTICYANURE D'ARGENT, $Ag^3Co^2Cy^6$.

Précipité blanc, caillebotté, formé par le cobalticyanure de potassium et les sels d'argent. Il est anhydre, insoluble dans l'eau et les acides, inaltérable à la lumière.

COBALTICYANURE D'ARGENT AMMONIACAL, $Ag^3Co^2Cy^6,AzH^3,HO$.

Le composé précédent dissous dans l'ammoniaque donne par évaporation ce cobalticyanure ammoniacal qui cristallise en prismes incolores et transparents; à 170 degrés, ils perdent à la fois HO et AzH^3. Les acides détruisent cette combinaison.

CHROMICYANURE D'ARGENT, $Ag^3Cr^2Cy^6$.

Précipité blanc formé par le chromicyanure de potassium et l'azotate d'argent. Il sert à préparer l'acide chromicyanhydrique par l'action de l'hydrogène sulfuré.

PLATINOCYANURE D'ARGENT, $AgPtCy^2$.

C'est le précipité blanc obtenu au moyen du platinocyanure de potassium et d'azotate d'argent. Si l'on remplace l'azotate d'argent par une dissolution de carbonate d'argent dans le carbonate d'ammoniaque, on a du platinocyanure d'argent ammonium en paillettes incolores ou faiblement colorées en rose, insolubles dans l'eau, mais solubles à l'ébullition dans l'ammoniaque. En employant de l'azotate d'argent ammoniacal on obtient au bout de quelques heures des aiguilles cristallines formées par une combinaison analogue, mais elles paraissent hydratées (1).

DONNÉES THERMIQUES RELATIVES AUX CYANURES D'ARGENT.

Elles sont dues à Berthelot (2).

La chaleur de formation du cyanure d'argent a été déterminée en précipitant exactement l'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique ou par le cyanure de potassium. On trouve :

$$\begin{aligned}&AgAzO^6 \text{ (1 éq. = 8 lit.)} + HCy \text{ (1 éq. = 2 lit.)}\\ &= HAzO^6 \text{ dissous} + AgCy \text{ précipité} = +\ 15^{Cal},72.\end{aligned}$$

(1) Knop et Schnedermann, *J. f. prakt. Chem.*, t. XXXVII, p. 461.
(2) *Ann. chim. phys.*, (5) t. XXIII, p. 258 (1881).

ou $AgAzO^6$ (1 éq. = 8 lit.) + KCy (1 éq. + 2 lit.)
= $KAzO^6$ dissous + AgCy précipité = + $26^{Cal},57$ (1),

d'où, dans les deux cas :

AgO précipité + HCy dissous = AgCy précipité + Aq. = + $20^{Cal},9$,

valeur très voisine de celle obtenue avec l'acide chlorhydrique étendu et l'oxyde d'argent (+ 20^{Cal} 1), mais cependant un peu plus forte.

On conclut de là :

Cy gaz + Ag sol. = AgCy sol. = + $3^{Cal},3$,

et :

C^2 (diamant) + Az gaz + Ag sol. = AgCy sol. = — $34^{Cal},0$.

On a de même pour le cyanure double d'argent et de potassium :

KCy (1 éq. = 4 lit.) + AgCy précipité + Aq (20 lit.)... + $5^{Cal},6$.

autre part, on a :

Chaleur de dissolution de KCy.......... — $2^{Cal},96$.
— de KCy,AgCy..... — $8^{Cal},55$.

d'où l'on tire :

AgCy précipité + KCy sec = AgCy,KCy sol. = + $11^{Cal},2$.

et :

2 C^2 + 2Az + K + Ag = KCy,AgCy sol. = + $43^{Cal},3$.

L'acide acétique étendu ne décompose que très incomplètement ce cyanure double en dégageant seulement + $1^{Cal},7$ au lieu de + $4^{Cal},8$ pour la décomposition complète, ce qui indique que la combinaison est plus stable que ne le sont en général les sels doubles. Nous sommes ici à la limite de ces cyanures complexes pareils aux ferrocyanures dans lesquels l'union des deux cyanures est beaucoup plus intime ; ce rôle particulier est encore confirmé par la tendance qu'ont les cyanures d'argent et de mercure à former un grand nombre de combinaisons doubles.

On doit encore remarquer le nombre + $20^{Cal}9$ qui exprime la réaction AgO précipité + HCy étendu. C'est le plus considérable, de beaucoup, de tous ceux relatifs aux cyanures. Il dépasse également ceux relatifs aux autres sels d'argent, sauf le sulfure. Ce fait explique la précipitation totale de l'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique, et aussi la résistance du cyanure d'argent à l'action du l'acide azotique.

(1) Berthelot a publié plus récemment pour la même réaction le nombre + 27,8, d'où AgO + HCy diss. = + 21,4 (*Ann. chim. phys.* (5), t. XXIX, p. 279 (1883).

SIXIÈME SECTION.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS HALOÏDES D'ARGENT.

Après en avoir fait l'étude particulière, il convient de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les propriétés générales de ces combinaisons.

Si l'on compare les données thermiques relatives à ces corps, on trouve que pour quatre d'entre eux elles sont très voisines :

AgO	précipité	+ HCl	dissous	+ 20,1
AgO	—	+ HCy	—	+ 20,9 ou + 21,4
AgO	—	+ HBr	—	+ 22,5
AgO	—	+ HI	—	+ 26,5

au contraire :

AgO précipité + HFl dissous dégage + 7^Cal^,3.

Il n'y a là rien d'anormal; comme l'a fait remarquer Guntz dans son étude thermique des fluorures, ces sels paraissent se rapprocher beaucoup plus des sulfates et autres sels dérivés d'acides oxygénés que des sels haloïdes; ainsi la saturation de l'acide fluorhydrique par AgO et NaO donne + 7,3 et + 16,3; l'acide sulfurique fournit des nombres très voisins + 7,2 et + 15,85, tandis que l'acide chlorhydrique donnerait + 20,1 et + 13,7. Les fluorures s'écartent encore des autres sels haloïdes par des propriétés physiques, notamment la solubilité pour le sel d'argent. D'ailleurs, les difficultés que l'on a rencontrées pour isoler l'élément le *fluor*, nous autorisent à écarter complètement les fluorures des autres composés haloïdes. Ces différences sont encore confirmées par les résultats des remarquables travaux de Moissan qui a trouvé pour le fluor des propriétés chimiques très spéciales. Dans le résumé qui précède, on ne les a conservés à cette place que pour se conformer à un usage qui ne se maintient que par l'impossibilité où l'on est de leur donner la place qui leur convient.

Le fluorure d'argent étant mis à part, on voit que les quatre sels haloïdes d'argent sont tout à fait comparables par leur chaleur de formation.

Ils offrent, en outre, des propriétés physiques analogues; couleur, insolubilité dans l'eau, solubilité dans divers réactifs, altération à la lumière.

Ils présentent tous des états physiques assez différents, et pour deux d'entre eux, le bromure et l'iodure, ces transformations se traduisent par des phénomènes thermiques appréciables (3 et 6^Cal^,6).

Ces changements d'état physique ont une grande importance. Voici, pour l'iodure d'argent, les résultats d'une expérience (1) de précipitation de l'iodure de potassium par l'azotate d'argent, les deux corps étant dissous

Après une demi-minute..........	+ 21^Cal^,06
— une minute...............	+ 23^Cal^,67
— une minute et demie.......	+ 26^Cal^,20
— deux minutes.............	+ 26^Cal^,72 (2).

(1) Berthelot, *Ann. phys. chim.* (5), t. XXIX, p. 242.
(2) Il est important, pour constater ces résultats, de verser l'azotate d'argent dans l'iodure

Ces changements paraissent correspondre à une polymérisation où à un changement de fonction chimique de l'iodure qui se dépose (Berthelot). Il est probable qu'au premier moment l'iodure qui se précipite est comparable aux iodures alcalins, et que le dégagement de chaleur qui suit correspond à une polymérisation qui l'amène à un état comparable à celui des iodures métalliques.

Cette manière de voir est encore confirmée par les expériences thermiques du même auteur sur les iodures doubles d'argent et de potassium, AgI,3KI,HO et 2AgI,3KI,2HO. Ces combinaisons rapportées à l'état final et stable de l'iodure d'argent absorberaient de la chaleur, ce qui paraît improbable. Au contraire, en admettant que l'iodure d'argent se combine à l'iodure de potassium dans un état voisin de celui où il se trouve au moment de sa précipitation, la formation de ces sels doubles devient exothermique.

Ces considérations sont d'un grand intérêt parce qu'il n'est pas impossible de les généraliser et de penser qu'au moment même où se forme un sel haloïde d'argent par l'action d'un hydracide sur AgO, la chaleur dégagée est bien inférieure à celle que l'on observe dans le calorimètre, la mesure thermique ne pouvant être faite assez rapidement pour donner la véritable valeur de la formation dans l'état initial. On s'expliquerait ainsi pourquoi les nombres donnés pour l'argent sont bien supérieurs à ceux fournis par les sels alcalins correspondants, bien que les autres sels d'argent présentent avec les sels alcalins de très nombreuses analogies. En réalité, les composés haloïdes de l'argent seraient comparables aux sels de soude seulement à l'instant où ils se forment, puis se transformeraient assez vite en dégageant de la chaleur et se polymérisant, de manière à se rapprocher des sels métalliques proprement dits.

de potassium; si, au contraire, on verse l'iodure dans l'azotate, on trouve immédiatement + 26,7, la transformation étant alors trop rapide pour qu'on puisse l'observer (Berthelot).

CHAPITRE X

SELS OXYGÉNÉS

Nous nous occuperons dans ce chapitre des sels oxygénés formés par le protoxyde d'argent AgO, et nous négligerons la plupart de ceux que fournissent les autres oxydes et les combinaisons salines données par les acides organiques avec le protoxyde. Ces dernières trouveront leur place dans l'histoire particulière de chaque acide organique, conformément au plan général adopté dans cet ouvrage. Quant aux sels formés par les acides minéraux avec les sous-oxydes ou suroxydes, on a fait mention des principaux en signalant ces oxydes; mais ils sont trop peu étudiés, et l'existence même de ces oxydes est trop incomplètement démontrée pour que nous puissions leur accorder une large place.

Les combinaisons salines minérales formées par le protoxyde sont très nombreuses : ce sont des sels neutres tout à fait comparables aux sels de potasse ou de soude, un équivalent de protoxyde d'argent saturant exactement un équivalent d'un acide monobasique quelconque, comme le ferait la potasse ou la soude pour donner un sel neutre. Non seulement le sel neutre satisfait à la définition générale, c'est-à-dire que le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est le même pour chaque espèce de sel que celui que donnent les autres bases, mais, dans tous les cas où les sels obtenus sont solubles, ils sont neutres à la teinture du tournesol et aux autres indicateurs colorés. Cette neutralité peut être facilement constatée, par exemple pour le sulfate et pour l'azotate, qui sont solubles, bien que l'acide combiné soit très énergique. Ce caractère est très important, car on ne l'observe pas dans les sulfates ou les azotates de cuivre ou de zinc, tandis qu'il est manifeste pour les sels correspondants de potasse ou de soude ; il a une grande valeur au point de vue du rapprochement de l'argent des métaux alcalins et établit nettement une analogie qui apparaît encore dans d'autres circonstances. On sait que lorsqu'un sel métallique se dissout dans l'eau, le phénomène qui se produit est bien plus compliqué qu'une simple dissolution, car, d'après les travaux thermochimiques de Berthelot, il se produit constamment, en même temps que la dissolution du sel, une véritable décomposition, qui est en général endothermique, et dont l'absorption de chaleur s'ajoute à celle que produit la dissolution. Ainsi l'azotate de potasse, en se dissolvant dans l'eau, fournit d'abord une dissolution d'une très grande partie du sel employé dans une portion de l'eau ; en même temps, le sel se décompose en partie en potasse et acide azotique libres, ces deux corps se dissolvant séparément dans l'eau et coexistant dans le même liquide sans se combiner. Si l'on ajoute à ces deux phénomènes principaux la formation possible des hydrates du sel, de la base et de l'acide, la production des sels acides

et des sels basiques, on comprend que l'équilibre final dépend d'une multitude de conditions variables d'un sel à l'autre, mais toujours les mêmes pour un même sel, à la même température et en présence de la même quantité d'eau. Lorsque la masse d'eau qui sert de dissolvant augmente, la partie du sel qui se décompose devient plus grande, mais elle est toujours très petite avec les bases fortes, telles que la potasse ou la soude; elle est au contraire plus considérable pour les sels des oxydes proprement dits. Dans le premier cas, le sel dissous n'a pas de réaction sur les teintures analogues au tournesol, parce que la portion décomposée est très petite et que la base libre détruit complètement l'effet que produirait l'acide libre sur la teinture. Lorsqu'au contraire il s'agit d'une dissolution d'un sel formé par un oxyde proprement dit, la portion décomposée est plus considérable pour le même excès d'eau; l'acide devenu libre agit alors sur la teinture, et son effet n'est pas contrebalancé complètement par l'action de l'oxyde devenu libre, parce que cet oxyde est une base plus faible que les alcalis et que sa combinaison avec l'eau lui enlève presque complètement ses propriétés basiques. L'expérience prouve qu'à ce point de vue l'oxyde d'argent se conduit à peu près comme les oxydes alcalins, et qu'on doit le considérer comme une base forte analogue à la potasse.

Cependant, si les combinaisons salines de l'oxyde d'argent résistent aussi complètement que les sels alcalins à l'action décomposante de l'eau, elles s'en distinguent nettement lorsqu'on envisage les chaleurs de formation de ces sels soit dans l'état dissous, soit dans l'état solide.

Considérons d'abord l'action des acides étendus (1 éq. = 2 l.) sur l'oxyde d'argent précipité et humide, à équivalents égaux. Nous pouvons comparer les nombres obtenus à ceux qui fournit la soude dissoute (1 éq. = 2 l.), bien que les états physiques des deux bases soient différents :

Acides.	AgO précipité.	NaO (1 éq. = 2 lit.).
—	—	—
	Cal.	Cal.
HCl	+ 20,1	+ 13,7
AzO^6H	+ 5,2	+ 13,7
SO^4H	+ 7,2	+ 15,85
HS	+ 27,9	+ 3,85
$C^4H^4O^4$	+ 4,7	+ 13,3
1/2 $C^4H^2O^8$	+ 12,9	+ 14,3
CyH	+ 20,9	+ 2,9
CO^2	+ 6,9	+ 10,2

Les sels de soude qui correspondent à ces nombres sont tous solubles, tandis que les chlorure, sulfure, oxalate, cyanure et carbonate d'argent sont insolubles. La différence d'état physique des combinaisons, et aussi la différence d'état physique des deux bases, enlèvent beaucoup de précision aux comparaisons que nous pourrions faire. Cependant, en nous bornant aux trois sels solubles, l'azotate (+ 5,2), le sulfate (+ 7,2) et l'acétate (+ 4,7), nous remarquons que les nombres obtenus sont constamment moins élevés que ceux que fournit la soude, et que la différence serait encore bien plus grande et du même signe que si l'on partait de la soude solide. Au point de vue de l'énergie

dépensée pendant la saturation des acides, l'oxyde d'argent paraît donc s'écarter des bases alcalines et se rapprocher des oxydes proprement dits. On aurait en effet pour les trois mêmes sels :

Avec l'oxyde de cuivre :

+ 7,5 + 9,2 + 6,2

et avec l'oxyde de zinc :

+ 9,8 + 11,7 + 8,9

c'est-à-dire des nombres constamment un peu plus grands.

Si nous considérions la formation des sels solides à partir de l'acide et de la base solides, nous serions amenés à la même conclusion.

Ainsi, l'argent se présente à nous avec un caractère mixte. Son oxyde ne dégage pas beaucoup de chaleur en se combinant avec les différents acides, quel que soit l'état physique de la combinaison ; mais une fois le composé formé, il se décompose très peu sous l'influence de l'eau ; la première propriété le rapproche des métaux proprement dits, l'autre l'en éloigne et le ferait placer à côté des métaux alcalins. Nous avons indiqué plus haut, à la fin du chapitre précédent, l'ingénieuse hypothèse proposée par Berthelot pour expliquer ces deux propriétés contradictoires.

Enfin, l'argent se distingue à la fois des métaux proprement dits et des métaux alcalins par l'énergie considérable dégagée dans la formation de ses sels d'hydracides ($+20^{\text{Cal.}},1$ pour le chlorure, +27,9 pour le sulfure, +20,9 pour le cyanure). Aucun autre oxyde ne présente une pareille affinité pour les hydracides. A ce point de vue, il doit être classé à part.

Les différents sels oxygénés de l'argent seront étudiés, dans ce chapitre, dans l'ordre suivant :

Carbonate.
Borate.
Silicate.
Hyposulfite.
Sulfite.
Hyposulfate.
Sulfates.
Sélénite.
Séléniate.
Tellurite.
Tellurate.
Hypoazotite.
Azotite.
Azotate.
Phosphate.
Arsénite.
Arséniate.
Antimoniate.
Stannate.
Permanganate.
Molybdate.
Tungstate.
Chromate.
Vanadate.
Uranate.
Tantalate.
Chlorite.
Chlorate.
Perchlorate.
Bromate.
Perbromate.
Iodate.
Periodate.
Outremer.

CARBONATE D'ARGENT.

Dans l'état physique qu'il présente ordinairement, le carbonate d'argent est une poudre d'un jaune pâle, très peu soluble dans l'eau, d'une densité égale à 6 à +17°,5. L'eau en dissout seulement des traces (1 partie se dissout dans 32 000 parties d'eau à +15 degrés); mais dans l'eau chargée d'acide carbonique, la solubilité est de 1 partie dans 961 parties d'eau. Ce caractère, joint à l'insolubilité dans l'eau pure, éloigne un peu l'argent des métaux alcalins.

Ce carbonate est facilement soluble dans une dissolution aqueuse d'ammoniaque, de carbonate d'ammoniaque, d'hyposulfite de soude, de cyanure de potassium. Il s'en forme de très petites quantités lorsque l'oxyde d'argent humide est exposé à l'action de l'acide carbonique gazeux même dilué, par exemple de l'acide carbonique contenu dans l'air.

Mais le véritable procédé de préparation consiste à ajouter à une dissolution aqueuse de nitrate d'argent une quantité équivalente de carbonate de soude ou de tout autre carbonate alcalin. Les deux dissolutions doivent être concentrées. Le précipité qui se forme immédiatement est blanc et devient peu à peu jaune citron pâle à mesure qu'il se tasse. Ce changement de couleur se produit beaucoup plus rapidement lorsqu'on chauffe les liqueurs. H. Vogel l'a obtenu en petits cristaux aiguillés jaune citron.

Lorsque, pour opérer la précipitation, on emploie des dissolutions étendues, à partir de la dilution $\frac{1}{400}$, le carbonate brunit peu à peu en se précipitant, et le produit est un mélange de carbonate et d'oxyde, dans lequel la proportion d'oxyde va en augmentant d'une manière continue avec la dilution; pour $\frac{1}{5000}$, la transformation du carbonate est presque immédiate, et l'oxyde mis en liberté est tellement ténu qu'à la température ordinaire il reste des semaines entières en suspension, en colorant le liquide en brun. Cette influence de la dilution est aussi marquée et dans le même sens, dans la préparation d'autres carbonates métalliques (1).

Lorsqu'on opère avec des dissolutions concentrées et que le sel d'argent se trouve en excès, l'oxyde ne se forme pas immédiatement, d'après Joulin. Lorsque le précipité apparaît, il se rassemble au fond du vase et reste blanc sous la dissolution d'azotate d'argent, la surface seule devenant violette avec le temps, sans doute par suite d'une altération superficielle due à l'action de la lumière.

D'après le même chimiste, on n'obtient pas d'oxyde, même avec un grand excès de carbonate alcalin, si l'on opère à 0 degré. A 100 degrés, au contraire, la réaction, même à équivalents égaux et avec des dissolutions concentrées, fournit une quantité notable d'oxyde; la dose d'oxyde diminue lorsqu'on augmente la proportion d'azotate d'argent, et avec un excès de 5 équivalents d'azotate d'argent, le précipité ne contient que du carbonate pur.

(1) Joulin. *Ann. phys. chim.* (4), t. XXX, p. 255 (1873).

Remarquons que d'autres sels d'argent, l'iodure par exemple, éprouvent avec le temps des changements isomériques analogues à ceux que présente le carbonate. L'iodure récemment précipité n'est pas le même que l'iodure desséché et conservé pendant longtemps, bien que la composition des deux corps soit exactement la même. Ces faits sont dus probablement, dans les deux cas, à une polymérisation.

D'après Joulin, si l'on ajoute, pour la précipitation, un excès de carbonate alcalin, on obtient toujours un mélange de carbonate jaune et d'oxyde, la dose de ce dernier corps augmentant avec l'excès du carbonate alcalin.

Cependant, d'après H. Rose (1), lorsqu'on emploie un grand excès de carbonate de soude, le précipité obtenu a une composition constante. Desséché à 100 degrés, il a pour formule $3AgO,2CO^2$.

D'après Berzélius (2), le carbonate d'argent se dissout très facilement dans l'ammoniaque caustique, sans colorer la liqueur. Lorsqu'on le dissout dans l'ammoniaque concentrée et qu'on traite cette dissolution par l'alcool anhydre, le composé se précipite en flocons blancs volumineux. Recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool, il commence à se décomposer, abandonnant son ammoniaque à l'alcool. Par la dessiccation, il perd de l'ammoniaque et jaunit. Il est très soluble dans l'eau ; quand on concentre la dissolution et qu'on verse de l'alcool à la surface du liquide, il cristallise peu à peu en une masse de lamelles rhomboïdales, transparentes, incolores. La solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée dans un vase plat, forme sur les parois et à la surface un dépôt cristallin, mais elle perd peu à peu son ammoniaque, et il se produit des petits faisceaux cristallins jaunes de carbonate d'argent. Berzélius a donné le nom de *carbonate d'argent ammoniacal* à ce composé, qui n'a pas été analysé.

Le carbonate d'argent, chauffé un peu au-dessus de 200 degrés, commence à perdre de l'acide carbonique ; entre 225 et 250 degrés, la décomposition est complète, la tension de dissociation devenant égale à cette température à la pression atmosphérique. A des températures inférieures, l'oxyde d'argent absorbe l'acide carbonique.

De Schulten (3) a signalé l'existence d'un carbonate double d'argent et de potassium, $AgO,CO^2 + KO,CO^2$. On l'obtient en dissolvant 150 grammes de carbonate de potasse sec dans 150 centimètres cubes d'eau, ajoutant 15 grammes de bicarbonate de potasse, laissant saturer à froid et filtrant ; puis on verse dans la liqueur une dissolution de 1 gramme de nitrate d'argent dans 25 centimètres cubes d'eau, et on agite jusqu'à ce que le précipité jaunâtre soit transformé en cristaux blancs.

Ces cristaux se redissolvent à chaud, et par le refroidissement on obtient des cristaux pouvant atteindre 2 centimètres de longueur. Ce sel double est transparent, d'un éclat argentin ; il se décompose au contact de l'eau. Sa densité est 3,769.

(1) *Ann. der phys. chem.*, t. LXXXV (1852), p. 314.
(2) *Traité de chimie* (1847), t. IV, p. 283.
(3) *C. R.*, t. CV, p. 811.

Chaleur de formation. — A partir de l'oxyde d'argent précipité et de l'acide carbonique dissous (15 éq. = 15 l.), on a :

$$AgO \text{ précipité} + CO^2 \text{ diss.} = + 6^{Cal},9.$$

A partir de l'oxyde et de l'acide anhydres :

$$AgO \text{ sol.} + CO^2 \text{ gaz.} = + 9^{Cal},3,$$

d'après Berthelot (1), et $+ 10^{Cal.},0$ d'après Thomsen (2).

Enfin, à partir des éléments, on trouve :

$$C \text{ diamant} + O^3 \text{ gaz} + Ag \text{ sol.} = + 60^{Cal},2,$$

d'après Berthelot.

ANALYSE.

Carbonate neutre.

	Calculé pour AgO,CO^2.	Trouvé	
		Setterberg.	H. Rose (3).
AgO	84,06	84,02	84,03
CO^2	15,94	15,90	15,86
HO	»	0,08	»
	100,00	100,00	99,89

Carbonate basique.

	Calculé pour $3AgO,2CO^2$.	Trouvé (Rose).
AgO	88,72	88,22
CO^2	11,28	11,20
	100,00	99,42

BORATE D'ARGENT.

Il paraît exister plusieurs borates d'argent de formules chimiques différentes, mais le plus connu est le borate neutre AgO,BoO^3.

D'après H. Rose (4), le borate neutre est une poudre blanche qui noircit lorsqu'on l'expose aux rayons solaires, qui fond à une douce chaleur et se dissout faiblement, mais sans décomposition, dans l'eau. On l'obtient sous forme de flocons blancs en mélangeant une dissolution moyennement concentrée

(1) *Annuaire du Bureau des Longitudes* (1887).
(2) *Berichte*, t. XII, p. 2031.
(3) Moyenne de quatre analyses.
(4) *Ann. der Phys. Chem.*, t. XIX, p. 153 ou *Ann. phys. chim.* (2), t. XLVI, p. 318.

de nitrate d'argent avec une dissolution concentrée de borax. On peut remplacer cette dernière liqueur par une dissolution d'acide borique ou d'un autre borate alcalin. Lorsque la dissolution de borax est étendue de trente à quarante fois son volume d'eau, le mélange noircit et se trouble, et il se dépose peu à peu de l'oxyde d'argent en grains très fins. Ces expériences de Rose mettent bien en évidence le caractère des sels d'argent que nous avons déjà signalé.

Le borate d'argent AgO,BoO^3, une fois précipité, peut être desséché à 100 degrés, puis dissous dans une grande quantité d'eau sans fournir d'oxyde d'argent, c'est-à-dire sans se décomposer sensiblement en oxyde d'argent et acide libre ; la dissolution reste incolore. Mais si au lieu d'ajouter l'eau au borate d'argent précipité, on l'ajoute d'avance au borax, avant la précipitation, la dissolution de ce corps contient en réalité une certaine quantité d'acide borique et de soude libres, et ce dernier corps précipite de l'oxyde d'argent. Le borate d'argent est donc moins décomposable par l'eau que le borate de soude.

Dans un mémoire plus récent (1853) et plus détaillé (1), H. Rose a précisé davantage les conditions particulières de formation du borate d'argent. Non seulement il a confirmé ce fait que les dissolutions étendues de borax n'agissent pas sur l'azotate d'argent de la même manière que les dissolutions concentrées, mais il a pu isoler plusieurs des composés qui se forment en présence des quantités d'eau variables, ou bien lorsqu'on remplace le borax par d'autres borates.

Avec des dissolutions concentrées de borax, l'azotate d'argent donne un borate d'argent neutre AgO,BoO^3, blanc, complètement soluble dans un excès d'eau.

Avec une solution très étendue de borax, on obtient seulement de l'oxyde d'argent brun qui ne se redissout pas dans un excès d'eau.

Si l'on emploie une dissolution concentrée du borate neutre de soude, $NaO,BoO^3,8HO$, et une quantité équivalente de nitrate d'argent, il se forme, à froid, un précipité caséeux jaune foncé que l'on peut séparer de l'eau mère par le filtre. Si ce précipité n'est pas lavé, mais simplement pressé dans des feuilles de papier buvard, on lui trouve la composition :

$$11\,AgO + 10\,BoO^3 + 12\,HO,$$

après dessiccation à 100 degrés.

Cette formule pouvant être écrite :

$$AgO,BoO^3,HO + 1/10\,(AgO,2HO).$$

Il est probable que ce corps est un mélange contenant un peu d'hydrate d'oxyde et des traces d'eau retenue mécaniquement, et qu'on doit le considérer comme du borate neutre d'argent hydraté :

$$AgO,BoO^3,HO.$$

(1) *Ann. der Phys. Chem.*, t. LXXXVIII, p. 482.

La couleur brune du précipité serait due à la petite quantité d'oxyde libre qu'il contient.

Au contraire, si le précipité, après filtration, est lavé à l'eau froide, on constate que presque tout l'acide borique qu'il contenait est enlevé. On ne peut pas continuer les lavages jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par l'acide chlorhydrique, à cause de la solubilité propre de l'oxyde d'argent, mais après un lavage prolongé, on arrive à isoler un composé dont la formule, après dessiccation à 100 degrés, est :

$$6\,AgO,BoO^3.$$

Il retient en outre quelques centièmes d'eau et contient un peu d'acide carbonique. Ce corps, encore humide, absorbe facilement l'acide carbonique de l'air.

Enfin, si l'on porte à l'ébullition les deux dissolutions équivalentes et concentrées de borate neutre de soude et d'azotate d'argent, leur mélange donne immédiatement un précipité brun, qui devient de plus en plus foncé si l'on continue à faire bouillir pendant quelque temps.

Ce corps est uniquement formé par de l'oxyde d'argent ; il absorbe l'acide carbonique de l'air pendant la dessiccation. En le desséchant à 100 degrés, H. Rose a trouvé pour sa composition :

94,04	pour 100	d'oxyde d'argent.
3,25	—	d'acide carbonique.
2,71	—	d'eau et d'acide borique.

En employant des dissolutions concentrées et équivalentes de biborate de soude $NaO,2BoO^3,10HO$ (borax), et d'azotate d'argent, on obtient toujours par le mélange à froid un précipité caséeux blanc. On peut le séparer par le filtre, bien que le liquide filtré entraîne une quantité notable de borate d'argent. Ce corps est alors complètement soluble dans l'eau, sans décomposition.

Si l'on évite de laver ce précipité, et qu'on le comprime seulement entre des feuilles de papier buvard, on obtient un corps dont la composition est un peu variable d'une expérience à l'autre, mais cependant toujours assez voisine du rapport AgO,BoO^3 pour l'oxyde d'argent et l'acide borique. Ainsi, Rose a obtenu les formules :

$$2\,AgO,3\,BoO^3,2\,HO.$$
$$3\,AgO,4\,BoO^3,3\,HO.$$
$$4\,AgO,5\,BoO^3,5\,HO.$$

et le précipité retient toujours de 1 à 1,5 pour 100 de soude, qui est évidemment combinée à un peu d'acide borique.

Il est très probable que la véritable formule de ce composé est :

$$AgO,BoO^3,HO$$

et qu'il est identique avec le précipité obtenu au moyen du borate neutre.

Si au contraire on lave le précipité, il perd un peu d'acide borique, et, après dessiccation à 100 degrés, sa composition devient exactement :

$$AgO,BoO^3,HO.$$

Lorsque, au lieu d'employer les dissolutions froides des deux sels, on les porte à l'ébullition avant le mélange, le précipité qui se forme est d'abord blanc, puis il devient un peu gris. Si on le comprime dans des feuilles de papier buvard pour le dessécher, sans le laver, il a encore pour composition :

$$AgO,BoO^3,HO.$$

Enfin, si après avoir mélangé les deux dissolutions bouillantes on continue pendant quelque temps à faire bouillir le mélange, la coloration du précipité passe au brun foncé. Si alors on le sépare par le filtre et qu'on le lave, l'eau entraîne beaucoup de borate d'argent, et il reste sur le filtre une poudre noire contenant, après dessiccation à 100 degrés, 97,33 pour 100 d'oxyde d'argent et 2 ou 3 centièmes d'eau et d'acide carbonique ; c'est de l'oxyde d'argent pur, qui absorbe toujours un peu l'acide carbonique de l'eau pendant la dessiccation.

Jonlin (1) a répété plusieurs des expériences de Rose, qu'il a généralement confirmées.

Rose a encore remarqué que les dissolutions concentrées ou étendues de borate de potasse se comportent en général, à l'égard du nitrate d'argent, comme les dissolutions de borax. Le borate d'ammoniaque n'agit pas tout à fait de la même manière ; en dissolution concentrée, il fournit encore le précipité blanc de borate neutre d'argent, mais en dissolution très étendue, il ne donne aucun précipité.

En résumé, on peut admettre l'existence de deux borates d'argent :

AgO,BoO^3,HO, qui ne perd pas d'eau à 100 degrés,
et $6AgO,BoO^3$.

Analyse :

Dans son premier mémoire, H. Rose a dosé l'argent dans le borate neutre fondu à une douce chaleur, c'est-à-dire privé de son équivalent d'eau de cristallisation :

	Calculé pour AgO,BoO^3.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
AgO	76,82	76,50	77,71
BoO^3	23,18	23,50	22,29

(1) *Ann. chim. phys.* (4), t. XXX, p. 272.

Dans son second mémoire, les analyses ont été faites sur les précipités desséchés à 100 degrés :

Premier précipité. $11AgO,10BoO^3,12HO$.

	Calculé pour AgO,BoO^3,HO.	Trouvé.
	—	—
AgO............	72,50	72,82
BoO............	21,88	19,24
CO^2............	»	0,69
HO............	5,62	6,21
NaO............	»	1,04

Deuxième précipité. $6AgO,BoO^3$.

	Calculé pour $6AgO,BoO^3$.	Trouvé.
	—	—
AgO............	95,21	90,00
BoO^3............	4,79	4,25
HO et CO^2......	»	5,75

Troisième et quatrième précipités. $2AgO,3BoO^3,2HO$ et $4AgO,5BoO^3,5HO$.

	Calculé poar AgO,BoO^3,HO.	Trouvé.	
	—	3e.	4e.
AgO............	72,50	65,47	67,39
BoO^3............	21,88	28,43	25,44
HO............	5,62	4,93	6,01
NaO............	»	1,17	1,16

Cinquième précipité. AgO,BoO^3,HO.

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
AgO............	72,50	71,64
BoO^3............	21,88	22,26
HO............	5,62	5,10
NaO............	»	1,00

SILICATE D'ARGENT.

L'existence d'un silicate d'argent n'est pas encore démontrée. On sait bien que certains composés d'argent donnent, lorsqu'on les chauffe avec du verre, une coloration jaune, et on a depuis longtemps attribué cette coloration à la production d'un peu de silicate d'argent qui serait jaune. C'est en effet une hypothèse bien naturelle, mais qui n'est pas encore démontrée complètement par l'expérience.

Cependant, dans ses *Recherches sur les lois des proportions multiples* (1),

(1) 1865, p. 176.

Stas a fait connaître quelques faits qui viennent à l'appui de cette hypothèse. On sait que non seulement un grand nombre de composés d'argent colorent le verre en jaune à chaud, mais que l'argent métallique lui-même présente cette propriété s'il est très divisé. Dans ses expériences, Stas étudiait particulièrement cette action de l'argent métallique et cherchait à déterminer si du verre chauffé avec de l'argent très divisé et devenu jaune avait absorbé de l'oxygène, condition nécessaire pour qu'on puisse admettre la formation d'un peu de silicate d'oxyde d'argent. Il chauffait un mélange intime de 100 grammes de verre peu fusible réduit en poudre fine avec 30 grammes d'argent métallique précipité, le mélange étant placé dans un long tube de verre traversé par un courant d'air pur et sec. On répéta l'expérience à diverses températures. La conclusion de Stas est que, dans ces conditions, le tube de verre absorbe un peu d'oxygène, si on le chauffe assez fortement pour qu'il se ramollisse. Dans un essai, le tube pesait, avant d'être chauffé, 289gr,6237, et après 289gr,6545. La différence, 0gr,0308, représente le poids d'oxygène absorbé. Il est à peine besoin de faire remarquer que ces conclusions devraient, pour être définitivement acceptées, être appuyées sur des expériences donnant des différences de poids plus considérables et que, malgré la grande autorité de Stas, on hésite encore à considérer comme certaine l'existence du silicate d'argent. L'excès de poids de 31 milligrammes environ correspond à peu près à la centième partie de l'oxygène que les 30 grammes d'argent auraient pu fixer pour se transformer complètement en silicate. Ces 30 milligrammes sont la *dix-millième partie* du poids total du tube. En outre, dans les expériences de Stas, le tube de verre devant être chauffé au-dessus de la température de son ramollissement, était enfermé dans une feuille de tôle et plongé avec son enveloppe dans un lit de magnésie calcinée. Il est bien difficile d'affirmer que dans ces circonstances la différence de poids ne peut pas être due à une autre cause qu'à la formation d'un silicate d'argent et à la fixation d'oxygène.

On doit remarquer que dans ces essais l'argent employé doit être extrêmement divisé ; il est possible que la coloration du verre soit due uniquement à sa pénétration, lorsqu'il se ramollit, par des parcelles d'argent très petites, et que la cause du phénomène soit par conséquent d'ordre physique. De même, l'or peut colorer le verre en rouge-rubis dans les mêmes conditions, lorsqu'il est extrêmement divisé.

On pourrait admettre la même explication lorsqu'on emploie non plus l'argent métallique, mais des sels d'argent, ces composés pouvant facilement fournir des traces d'argent libre.

HYPOSULFITE D'ARGENT.

L'hyposulfite d'argent a été étudié surtout par Herschel (1) et par Lens (2). Il est assez instable, et sa préparation à l'état de pureté est une opération délicate. On l'obtient en ajoutant une dissolution de nitrate d'argent de concentra-

(1) *Ann. chim. phys.* (2), t. XIV, p. 353.
(2) *Ann. der. Chem. u. Pharm.*, t. XL, p. 94.

tion modérée dans un excès d'une dissolution d'hyposulfite de potasse jusqu'à ce qu'il se produise un précipité abondant, d'un gris sale et permanent. Ce précipité est un mélange de sulfure et d'hyposulfite d'argent. Pour séparer ces deux corps dans le mélange, on le lave à l'eau, puis on l'épuise par une dissolution aqueuse d'ammoniaque qui dissout l'hyposulfite sans dissoudre le sulfure. La liqueur ammoniacale est alors neutralisée exactement par l'acide nitrique, et l'hyposulfite d'argent se précipite de nouveau sous forme de flocons blancs que l'on recueille rapidement et que l'on dessèche entre des feuilles de papier buvard. C'est alors une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau, dont la saveur est très sucrée. Il se décompose facilement suivant l'équation :

$$AgO,S^2O^2 = AgS + SO^3.$$

Cette décomposition se produit peu à peu avec le sel neutre et pur; elle est bien plus rapide en présence d'un excès d'hyposulfite alcalin, et se produit immédiatement lorsqu'on verse le nitrate d'argent dans un très grand excès d'hyposulfite; en même temps, ce dernier corps est transformé en sulfate.

On peut encore (1) dissoudre dans l'eau l'hyposulfite de baryte, en précipiter exactement la baryte par l'acide sulfurique étendu, et ajouter au moment même du chlorure d'argent très divisé; ce corps se dissout dans l'acide hyposulfureux qui déplace ainsi l'acide chlorhydrique; la liqueur filtrée prend une saveur sucrée très prononcée; si on y ajoute de l'alcool, l'hyposulfite d'argent se précipite.

Ce second mode de préparation indique que les dissolutions d'hyposulfite d'argent ne doivent pas être précipitées par l'acide chlorhydrique ou les chlorures solubles, ce que l'expérience directe confirme.

L'hyposulfite d'argent peut s'unir à d'autres hyposulfites pour former des sels doubles beaucoup plus stables que l'hyposulfite d'argent, et dans lesquels les propriétés de l'argent se trouvent également masquées, ce métal n'étant plus précipité par l'acide chlorhydrique. Cette tendance à la formation des sels doubles est tellement marquée que l'oxyde d'argent décompose, même à froid, les dissolutions d'hyposulfites alcalins, en expulsant la moitié de la base, de sorte que la dissolution prend une saveur d'alcali caustique.

C'est aussi cette tendance à la formation de ces sels doubles et la solubilité de ces composés qui expliquent que la plupart des sels d'argent sont solubles dans une dissolution d'hyposulfite de soude et qui justifient l'emploi que l'on fait de cette solubilité dans la pratique de la photographie; la dissolution des sels d'argent, même insolubles dans l'eau, dans les hyposulfites alcalins est très rapide, sauf pour l'arséniate d'argent. Cependant, l'iodure d'argent fait exception; il ne se dissout qu'en partie et très lentement. Il est à remarquer que c'est précisément le sel d'argent dont la chaleur de formation est la plus grande, puisque l'on a, pour la réaction :

$$AgO \text{ précipité} + HI \text{ étendu} = AgI \text{ précipité} + HO \text{ liq.}$$

(1) Berzélius. *Traité de chimie*, t. IV, p. 272 (1846)

d'abord $+ 26^{Cal},5$ et ensuite $+ 32^{Cal},1$ pour l'état stable et définitif de l'iodure, et que c'est précisément dans ce dernier état que se trouve l'iodure d'argent que l'on soumet habituellement à cette épreuve.

Tous ces hyposulfites doubles sont solubles dans l'eau et lui communiquent une saveur sucrée très prononcée ; leurs dissolutions ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique ni par les chlorures.

Leurs formules peuvent se rapporter à deux types bien différents ; les uns ont pour constitution :

$$AgO,S^2O^2 + 2(MO,S^2O^2) + 4HO,$$

les autres $$AgO,S^2O^2 + MO,S^2O^2 + 2HO.$$

M étant un métal alcalin ou alcalino-terreux.

On peut préparer ces deux sels pour chaque métal en versant un sel d'argent soluble dans une dissolution d'hyposulfite, mais en prenant certaines précautions particulières pour obtenir à volonté l'un ou l'autre et pour éviter la formation de sulfure d'argent et celle de l'hyposulfite. Pour les hyposulfites doubles de soude et d'argent, par exemple, on versera goutte à goutte, jusqu'à formation d'un précipité permanent, un sel d'argent dans une dissolution d'hyposulfite de soude agitée continuellement. On additionne ensuite la liqueur d'alcool. Il se dépose peu à peu des lamelles brillantes qu'on lave à l'alcool, et dont la formule est :

$$AgO,S^2O^2 + 2(NaO,S^2O^2) + 4HO.$$

Si l'on continue à verser le sel d'argent soluble jusqu'à ce que le précipité cesse de se former, les flocons blancs se transforment peu à peu en petits cristaux dont la formule est :

$$AgO,S^2O^2 + NaO,S^2O^2 + 2HO.$$

On peut encore obtenir ce dernier corps en ajoutant peu à peu à la dissolution du premier une quantité de sel d'argent équivalente.

Le premier sel double est très soluble dans l'eau ; le second l'est beaucoup moins. C'est là un caractère distinctif général.

D'après Berzélius, on peut aussi préparer le premier sel double en ajoutant, par petites portions, du chlorure d'argent précipité et bien lavé dans une dissolution neutre d'hyposulfite de soude, jusqu'à ce que la liqueur n'en dissolve plus. On filtre et on ajoute un excès d'alcool. On filtre encore et on dessèche rapidement le précipité dans du papier buvard, puis dans le vide en présence de l'acide sulfurique. Quant au second sel double, on l'obtient en ajoutant à la dissolution du premier une quantité d'oxyde d'argent égale à celle qu'il contient déjà ; le précipité est cristallin, blanc, pulvérulent. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'ammoniaque.

Herschel a préparé ainsi les deux sels doubles à base de soude, de potasse, d'ammoniaque et de chaux. Le premier sel double d'ammoniaque a une saveur sucrée tellement prononcée qu'il produit dans le gosier une impression doulou-

reuse; 1 partie de ce sel communique sa saveur sucrée à 32,000 parties d'eau. La strontiane ne fournit que le premier sel double. On obtient le sel double de plomb en ajoutant du nitrate de plomb à une dissolution de sel double de chaux; il se précipite sous forme d'une poudre blanche.

Bien qu'un peu plus stables que l'hyposulfite d'argent, ces hyposulfites doubles se décomposent peu à peu sous l'influence de la chaleur ou de l'eau en sulfure et sulfate d'argent et hyposulfite de l'autre base.

La propriété la plus remarquable que présentent ces composés est certainement la non-précipitation de l'argent qui s'y trouve combiné par ses réactifs ordinaires, par exemple l'acide chlorhydrique. Il est difficile de ne pas rapprocher ce caractère de la propriété analogue que possèdent certains cyanures doubles dans lesquels un des métaux n'est pas non plus précipitable par ses réactifs habituels, ainsi le fer, dans les ferro-cyanures et ferri-cyanures. Peut-être a-t-on le droit de supposer, comme pour ces cyanures doubles, que l'hyposulfite d'argent se combine avec l'acide hyposulfureux pour donner un acide composé analogue à l'acide ferro- ou ferri-cyanhydrique. La formule de cet acide composé serait alors :

$$HO,AgO,(S^2O^2)^2,$$

et celles des deux séries de sels doubles :

$$MO,AgO,(S^2O^2) + MO,S^2O^2 + 4HO,$$
$$\text{et } MO,AgO,(S^2O^2)^2 + 2HO.$$

Analyses.

$$AgO,S^2O^2 + 2(NaO,S^2O^2) + 4HO.$$

	Calculé.	Trouvé (Lenz).
	—	—
AgO	34,12	33,50
NaO	18,24	18,44
S^2O^2	42,35	43,01
H^2O^2	5,29	5,05
	100,00	100,00

$$AgO,S^2O^2 + NaO.S^2O^2 + 2HO.$$

	Calculé.	Trouvé (Lenz).
	—	—
AgO	46,03	45,68
NaO	12,30	12,29
S^2O^2	38,10	38,20
H^2O^2	3,57	3,83
	100,00	100,00

Le trithionate d'argent AgO,S^3o^5, le tétrathionate AgO,S^4O^5 et le pentathionate AgO,S^5O^5 ont été préparés mais peu étudiés. On les obtient par double décom-

position au moyen d'un sel d'argent et d'un sel alcalin solubles. Le premier est un précipité blanc, les autres sont jaunes et insolubles. Ils sont aussi instables que l'hyposulfite.

SULFITE D'ARGENT.

On obtient facilement ce composé à l'état de petits cristaux incolores et brillants lorsqu'on traite une dissolution aqueuse d'un sel d'argent par un sulfite alcalin ou par une dissolution d'acide sulfureux. C'est un sel anhydre et neutre AgO,SO^2.

D'après Fourcroy, la lumière ne l'altère pas (1), tandis que Muspratt (2) indique que l'action de la lumière le transforme d'abord en un corps pourpre foncé qui devient peu à peu noir. Il est possible que l'observation de Fourcroy ait été faite à la lumière diffuse, et celle de Muspratt avec les rayons solaires directs et en prolongeant l'action.

Les cristaux peuvent être recueillis en présence de l'air et desséchés sans qu'il y ait perte d'acide sulfureux ni oxydation.

D'après Berthier, lorsqu'on chauffe à 100 degrés du sulfite d'argent en présence de l'eau, il se décompose en sulfate d'argent et argent métallique. La réaction est :

$$2(AgO,SO^2) = Ag + AgO,SO^3 + SO^2.$$

Suivant Geitner (3), cette décomposition s'effectue seulement à 200 degrés. L'argent métallique qui se dépose est alors cristallisé. Si l'on chauffe à la même température (200 degrés) de l'argent métallique très divisé avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, il se dépose du sulfure d'argent cristallisé semblable au sulfure naturel.

On doit à Stas (4) quelques observations relatives au sulfite d'argent et à l'action de la lumière sur ce corps.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'un sel d'argent neutre (nitrate ou sulfate), il se précipite une poudre blanche qui est du sulfite d'argent, et la liqueur reste incolore. Une dissolution aqueuse d'acide sulfureux récemment préparée avec de l'eau bouillie et conservée à l'abri de la lumière agit de même. Le sulfite d'argent blanc ainsi obtenu se conserve sans altération dans l'obscurité à la température ordinaire; mais, sous l'influence de la lumière et d'un excès d'acide sulfureux, il se transforme en un mélange de sulfate d'argent et d'argent métallique. Le courant d'acide sulfureux ou la dissolution aqueuse récemment préparée ne précipitent pas le nitrate d'argent additionné d'acide nitrique, ni le sulfate additionné d'acide sulfurique, ni à froid ni à chaud.

Si, au contraire, la dissolution d'acide sulfureux même préparée avec de l'eau

(1) Berzélius. *Traité de chimie*, t. IV, p. 271 (1846).
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. L, p. 286.
(3) *Jahresberichte*, 1864, p. 142.
(4) *Nouvelles recherches sur les Lois des Proportions multiples* (1865).

bouillie a été exposée pendant quelque temps à l'action de la lumière diffuse elle donne à froid un précipité coloré dans les dissolutions de nitrate ou de sulfate neutres. Le précipité, d'abord jaune, devient peu à peu brun, puis noir et est formé par du sulfure d'argent. Si les dissolutions étaient acides, il se formerait de l'argent métallique.

D'après Lœw (1), lorsqu'on expose, en vase clos, des dissolutions étendues d'acide sulfureux aux rayons directs du soleil, au bout de deux mois elles se troublent et laissent déposer du soufre en même temps qu'il se forme de l'acide sulfurique. Dans les mêmes conditions, des dissolutions de sulfites de différents métaux sont restées inaltérées; toutefois, il est peu probable que ce savant ait soumis à cette expérience le sulfite d'argent qui est presque insoluble dans l'eau.

Les dissolutions de sels d'argent solubles donnent, à l'ébullition, avec un excès d'un sulfite alcalin, un précipité d'argent très pur sous forme de poudre blanche; en même temps, une partie de l'argent reste dans la dissolution à l'état de sulfate. Cette réduction a été utilisée pour différentes applications industrielles.

Au rouge naissant, le sulfite d'argent se dédouble en sulfate d'argent et argent métallique.

Analyse.

	Calculé. pour AgO,SO^2.	Trouvé (Muspratt). I.	II.
AgO.............	78,38	79,02	77,76
SO^2.............	21,62	»	»
	100,00		

Le sulfite d'argent fournit, en se combinant avec les sulfites alcalins, des sulfites doubles cristallisés. On en a décrit un certain nombre :

SULFITE DOUBLE D'ARGENT ET DE SOUDE ($AgO,SO^2 + NaO,SO^2 + 4HO$).

On l'obtient en ajoutant une dissolution saturée de sulfite d'argent à une dissolution saturée de sulfite de soude, ou en dissolvant le sulfite d'argent dans une dissolution chaude de sulfite de soude. Il se précipite un sel double sous la forme de petites aiguilles brillantes, nacrées.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé (Svensson) (moyenne).
AgO.............	46,95	47,56
NaO.............	12,56	12,63
SO^2.............	25,92	24,51
H^2O^2.............	14,57	»
	100,00	

(1) *Jahresberichte*, p. 164 (1873).

Le sulfite de soude dissout le chlorure d'argent en donnant un sel qui paraît renfermer du chlore (Svensson).

SULFITE DOUBLE D'ARGENT ET DE POTASSE.

On l'obtient de la même manière, par double décomposition, en mélangeant des dissolutions concentrées de sulfite d'argent et de sulfite de potasse. C'est un sel très peu soluble.

SULFITES DOUBLES D'ARGENT ET D'AMMONIAQUE.

On connaît trois sulfites doubles d'argent et d'ammoniaque :

$$1° \; AgO,SO^2 + AzH^4O,SO^2.$$

Ce composé est anhydre ; il a été signalé par Fourcroy. On l'obtient, d'après Svensson (1), par l'action du sulfite d'ammoniaque sur le sulfite d'argent. Il est insoluble dans l'eau. Il forme de beaux prismes obliques, brillants, d'un jaune brun.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé (Svensson). (moyenne).
AzH^4O	12,62	12,03
AgO	56,31	57,50
SO^2	31,07	31,26
	100,00	100,79

$$2° \; AgO,SO^2 + 6(AzH^4O,SO^2) + 19HO.$$

On obtient ce sel double en dissolvant jusqu'à saturation du chlorure d'argent dans une solution chaude de sulfite d'ammonium. On concentre ensuite la dissolution sous l'exciccateur à acide sulfurique. Les cristaux qui se déposent sont de longs prismes blancs et brillants, solubles sans décomposition.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé (Svensson) (moyenne).
AzH^4O	23,39	23,21
AgO	17,39	17,09
SO^2	33,58	33,43
H^2O^2	25,64	(par différence) 26,27
	100,00	100,00

(1) *Berichte*, t. IV, p. 714.

3° $AgO,SO^2 + 3(AzH^4O,SO^2) + 2(AzH^4O,S^2O^4) + 20H^2O^2$.

Ce sel double se dépose peu à peu de la solution du composé précédent, en grandes tables brillantes.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé (Svensson) (moyenne).
AzH^4O..........	19,06	18,79
AgO............	17,01	16,77
SO^2............	37,54	37,59
H^2O^2..........	26,39	(par différence) 26,85
	100,00	100,00

HYPOSULFATE OU DITHIONATE D'ARGENT.

Cette combinaison a été étudiée surtout par Stas (1) et par Heeren (2). On l'obtient en dissolvant le carbonate d'argent dans l'acide hyposulfurique étendu jusqu'à neutralisation; la liqueur laisse déposer par évaporation des prismes orthorhombiques inaltérables à l'air, solubles dans deux fois leur poids d'eau à + 16 degrés. Le prisme primitif a pour angle 90°,52. C'est un sel hydraté dont la formule est AgO,S^2O^5,H^2O^2.

Lorsqu'on le chauffe, il se transforme en une poudre grise qui se dissout ensuite dans l'eau bouillante en laissant un résidu de sulfure d'argent.

Sa chaleur de dissolution est de — 5^{Cal},4 (Thomsen).

Analyse.

	Calculé.	Trouvé (Heeren).
AgO..............	56,31	56,15
S^2O^5..............	34,95	»
H^2O^2.............	8,74	»
	100,00	

HYPOSULFATE D'ARGENT AMMONIACAL.

Cette combinaison a pour formule $AgO,S^2O^5,HO,2AzH^3$. On la prépare en dissolvant à chaud le composé précédent dans une dissolution concentrée d'ammoniaque. Par refroidissement, il se dépose de petits cristaux orthorhombiques qui offrent des pointements octaédriques. Il devient gris à la lumière. Ce

(1) *Mém. de l'Académie de Belgique*, t. XXXV, p. 117.
(2) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. VII, p. 191, et *Ann. chim. phys.* (2), t. XL, p. 38.

sel est soluble dans l'eau. Par la chaleur, il donne du sulfate d'ammoniaque qui se sublime, tandis qu'il reste du sulfate d'argent et que l'eau et une partie de l'ammoniaque deviennent libres (1).

Analyse.

	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
	—	—
AzH^3	14,72	15,65
AgO	50,21	49,90
S^2O^5	31,18	»
HO	3,89	»
	100,00	

SULFATES D'ARGENT.

On connaît plusieurs sulfates d'argent. L'un d'eux est neutre AgO,SO^3 et anhydre; il forme au moins une combinaison avec l'ammoniaque. Les autres sont des sels acides.

SULFATE D'ARGENT NEUTRE (AgO,SO^3).

On peut le préparer par double décomposition, en traitant le sulfate de soude dissous par une dissolution de nitrate d'argent. On recueille le précipité sur un filtre et on le lave pour enlever le nitrate de soude formé. Cependant, comme le sulfate d'argent n'est pas tout à fait insoluble, une partie reste dans l'eau mère ou est entraînée dans les eaux de lavage. On peut encore traiter à chaud de l'argent très divisé par de l'acide sulfurique; c'est précisément l'opération qui sert de base à la séparation industrielle de l'argent et de l'or (affinage). Dans ce cas, il est bon d'employer l'acide sulfurique concentré parce que le sulfate d'argent est beaucoup plus soluble dans cet acide que dans l'eau, et d'en prendre un excès. Il y a un dégagement d'acide sulfureux :

$$Ag + 2SO^3 = AgO,SO^3 + SO^2.$$

C'est la même réaction que celle de la préparation classique de l'acide sulfureux au moyen de l'acide sulfurique et du mercure ou du cuivre.

On peut aussi obtenir le sulfate d'argent en dissolvant à froid l'oxyde d'argent ou son carbonate dans un excès d'acide sulfurique étendu.

Enfin, on a proposé l'emploi de l'argent métallique et de l'acide sulfurique additionné d'un dixième de son poids d'acide nitrique. Dans ces conditions, l'attaque est beaucoup plus rapide, mais il faut laver le précipité pour enlever l'acide nitrique, ce qui entraîne des pertes. Dans tous les cas, le sulfate d'argent

(1) Heeren (*loc. cit.*) et Rammelsberg (*Ann. Phys. u. Chem.*, t. LVIII, p. 298).

est formé par de très petits cristaux incolores, brillants, du système orthorhombique, isomorphes avec le sulfate de soude anhydre. Il ne se combine pas avec l'eau pour former des hydrates cristallisés.

Sa densité est de 5,341 d'après Karsten, de 5,410 d'après Filhol, de 5,425 suivant Schröder. Il se dissout dans 87 parties d'eau à 100 degrés, et dans environ 200 parties d'eau à + 15 degrés. Sa courbe de solubilité ne présente pas les mêmes anomalies que celle du sulfate de soude, anomalies que l'on explique pour ce dernier sel par la formation d'hydrates; ces hydrates n'existent pas pour le sel d'argent. La dissolution saturée à chaud laisse déposer par un lent refroidissement des cristaux allongés. Le meilleur dissolvant à froid du sulfate d'argent est un mélange d'eau et d'acide sulfurique de densité 1,25.

Le sulfate d'argent se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré, surtout à chaud, dans l'acide nitrique, dans l'ammoniaque. Il est complètement insoluble dans l'alcool.

Il ne change pas d'aspect et ne paraît pas altéré par la lumière solaire.

Lorsqu'on le chauffe au rouge sombre, il fond en un liquide jaune pâle qui se solidifie par refroidissement en donnant une masse cristalline blanche. Si on le maintient en fusion pendant longtemps ou qu'on y ajoute une trace de sulfure d'argent, il prend une coloration orangée qui devient brune après refroidissement. Au rouge vif, il se décompose complètement avec dégagement d'oxygène et d'acide sulfureux et en laissant un résidu d'argent $AgO,SO^3 = Ag + O^2 + SO^2$.

Lorsqu'on le chauffe au rouge naissant, en le mélangeant avec un excès de charbon, il donne de l'argent comme résidu et un dégagement de volumes égaux d'acides sulfureux et carbonique :

$$AgO,SO^3 + C = Ag + CO^2 + SO^2.$$

D'après Vogel (1), l'argent très divisé se dissoudrait à froid dans l'acide sulfurique anhydre sans dégagement de gaz, mais on ignore à quel état se trouve le métal dans cette dissolution.

Analyse.

	Calculé pour $AgO.SO^3$.	Trouvé (Stas) (2) (moyenne).
Ag...........	69,203	69,203
SO^4..........	30,797	»
	100,000	

On connaît la chaleur de neutralisation de l'oxyde d'argent précipité par l'acide sulfurique étendu (1 éq. = 2^l). On a, vers 15 degrés : + 7^Cal,2.

C'est un nombre beaucoup plus faible que ceux qui correspondent aux bases fortes (+15^Cal,85 pour la soude).

(1) Berzélius. *Traité de chimie*, t. IV, p. 270 (1846).
(2) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (2), t. IX, p. 322.

La chaleur de formation à partir des éléments est :

$$S \text{ sol.} + O^4 \text{ gaz} + Ag \text{ sol.} = AgSO^4 \text{ sol.} = + 82^{Cal},9.$$

C'est aussi un nombre égal à la moitié à peu près de celui qu'on obtient avec le sulfate de soude, soit $+163^{Cal},2$ et presque égal à celui qui représente la chaleur de formation du sulfate de cuivre ($+90^{Cal},2$).

La chaleur de dissolution du sulfate d'argent dans un grand excès d'eau, vers 15 degrés est de $-2^{Cal},2$ pour un équivalent en grammes.

SULFATES D'ARGENT AMMONIACAUX.

On a décrit deux sulfates d'argent ammoniacaux. Le premier s'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac pur et sec au sulfate d'argent anhydre. Dans ces conditions, 100 parties de sulfate d'argent absorbent 11,82 de gaz ammoniac. La formule AgO,SO^3+AzH^3 correspond à une absorption de 10,9 parties (1).

Le second composé, plus riche en ammoniac est également anhydre; on l'obtient en dissolvant à chaud du sulfate d'argent AgO,SO^3 récemment précipité dans une dissolution concentrée d'ammoniaque. Pendant le refroidissement, il se dépose de beaux cristaux quadratiques incolores. Ils ont été analysés et déterminés au point de vue cristallographique par Mitscherlich (2). Ils sont solubles dans l'eau.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,SO^3,2AzH^3$.	Trouvé.
AzH^3	17,90	19,40
AgO	61,05	60,65
SO^3	21,05	21,60
	100,00	101,65

SULFATES ACIDES D'ARGENT.

On connaît plusieurs sulfates d'argent acides. Berzélius (3) rapporte que, d'après Pirwitz, lorsqu'on dissout à chaud le sulfate d'argent neutre dans l'acide sulfurique concentré, et qu'après refroidissement on expose à l'air la liqueur décantée, il se dépose des octaèdres réguliers. Le sulfate neutre cristallisant en prismes orthorhombiques, ces octaèdres réguliers sont peut-être formés par un sel acide. Ces cristaux n'ont pas été reproduits, mais on a préparé trois autres combinaisons acides qui paraissent être des composés définis.

(1) H. Rose. *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XX, p. 153.
(2) *Ann, Phys. u. Chem.*, t. IX, p. 414, et t. XII, p. 141.
(3) *Traité de chimie*, t. IV, p. 270 (1846).

1° $AgO,SO^3 + SO^3,HO$.

Ce sel acide se produit lorsqu'on dissout à chaud 1 partie de sulfate neutre d'argent dans 3 parties d'acide sulfurique monohydraté. Par refroidissement, on obtient des cristaux prismatiques d'un jaune pâle.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,SO^3 + SO^3,HO$.	Trouvé (Schultz) (1).
Ag	52,75	50,60
H	0,49	0,52
$2SO^3 + O^2$	46,76	48,62
	100,00	99,74

2° $AgO,4SO^3 + 5HO$.

Lorsqu'on dissout le sel précédent dans 8 à 10 parties d'acide sulfurique de densité 1,6 à 1,7, on obtient des cristaux qui sont de longs prismes incolores. Ils fondent à 150 degrés et se solidifient ensuite par refroidissement en une masse feuilletée. On prépare la même combinaison en dissolvant le sulfate neutre dans 6 à 10 parties d'acide sulfurique monohydraté, et laissant ensuite la dissolution exposée à l'air humide. Dans ces conditions, il se dépose de très gros cristaux.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,4SO^3 + 5HO$.	Trouvé (Schultz) (1).
Ag	33,64	33,41
H	1,56	1,59
SO^3	49,84	50,00
O	14,96	»
	100,00	

3° $2AgO,5SO^3 + 5HO$.

C'est peut-être une combinaison du sel précédent avec un équivalent de sulfate neutre.

On le prépare en dissolvant à chaud le sulfate neutre dans 4 à 6 parties d'acide sulfurique de densité 1,75. Par refroidissement, il se sépare des cristaux nacrés en lamelles.

(1) *Ann. Chim. u. Phys.*, t. CXXXIII, p. 137.

Analyse.

	Calculé pour $2AgO,5SO^3 + 5HO$.	Trouvé (Schultz).
Ag	45,28	44,91
H	1,05	1,08
SO^3	41,93	42,66
O	11,74	»
	100,00	

Il paraît encore se former d'autres sels acides lorsqu'on dissout le sulfate neutre dans l'acide sulfurique, suivant l'excès de cet acide et suivant sa concentration, mais les produits qu'on a ainsi isolés, à part les trois précédents, n'ont pu être préparés à volonté.

SULFATE D'ARGENT ET SULFURE D'ARGENT.

Berzélius (1) attribue à ce corps une composition chimique définie. On l'obtient en faisant digérer du sulfure d'argent avec de l'acide nitrique pur. Le sulfure d'argent se change partiellement en sulfate d'argent qui s'unit à une autre partie du sulfure pour former un corps brun jaune pulvérulent que l'acide nitrique en excès décompose difficilement. Ce corps se détruit par l'action de l'eau bouillante qui dissout le sulfate d'argent et laisse du sulfure d'argent noir.

SULFATE DOUBLE D'ARGENT ET DE POTASSIUM.

On prépare ce sel par évaporation lente d'une dissolution contenant un mélange à équivalents égaux de sulfate d'argent et de sulfate de potasse.

ALUN D'ARGENT.

D'après Church et Northcote (2), le sulfate d'argent peut se combiner avec le sulfate d'alumine pour former un véritable alun qui cristallise en octaèdres réguliers, et dont la formule est :

$$AgO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

(1) *Traité de chimie*, t. IV, p. 271 (1846).
(2) *Chem. news.*, t. IX, p. 155.

Sous-sulfate d'argent et de fer.

Berzélius (1) rapporte que d'après les expériences de Lavini, il existe deux sous-sulfates doubles de fer et d'argent, dont les formules seraient :

$$2\,Fe^2O^3,SO^3 + (Ag^2O^2,SO^3)^{18},$$
$$\text{et}\ 2\,Fe^2O^3,SO^3 + (Ag^2O^2,SO^3)^7.$$

On les obtient en abandonnant pendant quelque temps dans un vase fermé des dissolutions d'azotate d'argent et de sulfate de sesquioxyde de fer. Au premier moment les deux sels réagissent en donnant un précipité d'argent métallique ; mais le métal disparaît peu à peu et est remplacé par des croûtes cristallines couleur de rouille. C'est le premier sel double ; il est soluble dans 1000 parties d'eau.

Si l'on mélange l'eau mère du sel précédent avec une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer rouge, il se forme un précipité qui constitue le second sel double.

Cependant, Berzélius fait remarquer que les analyses de Lavini pourraient convenir aussi bien à des mélanges qu'à des combinaisons. Les expériences faites plus tard par Wetzlar, Wöhler et Percy (2), Vogel (3), prouvent que l'existence de ces combinaisons n'est pas encore complètement démontrée.

Sélénite d'argent.

Le sélénite d'argent a été étudié surtout par Berzélius (4) en 1818 en même temps que les autres sélénites ; il fut désigné tout d'abord par ce savant sous le nom de séléniate. On le prépare en ajoutant de l'acide sélénieux dissous à une dissolution d'azotate d'argent. On peut aussi l'obtenir par l'action de l'acide sélénieux sur le carbonate (5). C'est une poudre cristalline blanche, soluble en petite quantité dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'eau froide. L'acide nitrique bouillant le dissout, mais le sel se précipite si on ajoute de l'eau froide à la liqueur. On peut obtenir des cristaux un peu plus gros en mélangeant de l'eau chaude à une dissolution de sélénite d'argent dans l'acide nitrique bouillant et laissant refroidir très lentement. Il se dépose alors des aiguilles blanches. Ce sel n'est pas noirci par la lumière. Il fond à peu près à la même température que le chlorure et donne par refroidissement une masse opaque, blanche, cassante, à cassure cristalline. Au rouge vif, il se décompose ; l'acide sélénieux et l'oxygène se dégagent et le résidu se couvre d'une couche

(1) *Traité de chimie*, t. IV, p. 271 (1846).
(2) Percy, *Silver and Gold*, t. I, p. 45.
(3) *J. f. prakt. Chem.*, t. XX, p. 365 (1840).
(4) *Ann. chim. phys.* (2), t. IX, p. 343.
(5) Thomsen, *Berichte*, t. II, p. 598.

d'argent réduit. En présence de l'eau, le brome le transforme en bromure d'argent et acide sélénique (Thomsen).

Analyse.

	Calculé pour AgO,SeO^2.		Trouvé (Berzélius).
AgO...........	67,56		67,30
SeO^2..........	32,44	(par différence)	32,70
	100,00		100,00

SÉLÉNIATE D'ARGENT.

C'est un sel anhydre dont la formule est AgO,SeO^3. Il présente beaucoup d'analogies avec le sulfate d'argent et avec le sulfate anhydre de soude avec lesquels il est isomorphe. On peut le préparer par l'action de l'acide sélénique sur le carbonate d'argent ou par double décomposition avec le nitrate d'argent et le séléniate de soude, ou encore par l'action de l'acide sélénique sur le nitrate d'argent. Le précipité est blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique. On peut l'obtenir en cristaux mensurables par dissolution dans cet acide et évaporation lente. C'est ainsi que Mitscherlich (1) a isolé les cristaux

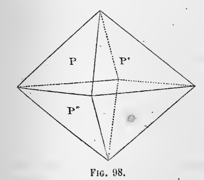


Fig. 98.

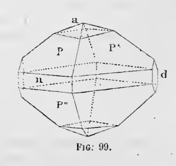


Fig. 99.

dont il a fait l'étude. Ce sont des octaèdres dérivés d'un prisme orthorhombique (fig. 98 et 99). Ils portent ordinairement les facettes *a*, *d* et *n*. L'angle des faces *P P'* est de 135°42', tandis qu'il est de 136°20' dans le sulfate d'argent, de 134°22' dans le séléniate de soude anhydre et de 135°41' dans le sulfate de soude anhydre, ces quatre sels étant isomorphes. Les angles des faces *P,P'* sont respectivement de :

123°30', 123°13', 125°11' et 123°43'.

Le séléniate d'argent se combine avec deux équivalents d'ammoniaque pour donner un composé $AgO,Se^2O^3 + 2AzH^3$, correspondant au sulfate ammoniacal

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XII, p. 138, et *Ann. phys. chim.* (2), t. XXXVIII, p. 56.

AgO,SO^3+2AzH^3 et à un chromate ammoniacal AgO,CrO^3+2AzH^3. Ces trois sels sont isomorphes.

On obtient le séléniate ammoniacal en versant sur du séléniate d'argent précipité de l'ammoniaque en dissolution concentrée et chaude en quantité juste suffisante pour que la dissolution soit complète. En laissant refroidir, le séléniate ammoniacal se dépose en beaux cristaux qui se dissolvent dans l'eau sans altération. Ils sont incolores et transparents; exposés longtemps à l'air sec ils perdent de l'ammoniaque. Leur forme est représentée figure 100. C'est un prisme primitif quadratique qui est modifié par les facettes *a* et *d*. On trouve

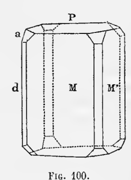


Fig. 100.

pour la valeur des angles *MM'* et *dd* 90 degrés. L'angle *a d* est de 127°16'30'' tandis que cet angle est de 127 degrés pour le sulfate ammoniacal et de 127°47, pour le chromate ammoniacal, d'après Mitscherlisch.

On n'a pas signalé de séléniate d'argent à excès d'acide.

TELLURITE D'ARGENT.

Dans ses recherches sur le tellure, Berzélius (1) a signalé un tellurite neutre d'argent AgO,TeO^2 que l'on prépare par double décomposition en ajoutant un tellurite neutre de soude ou de potasse à une dissolution de nitrate d'argent. C'est un précipité volumineux, blanc, tirant sur le jaune, soluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'on évapore la dissolution ammoniacale, il se dépose un sel basique gris bleuâtre.

G. Rose (2) a indiqué l'existence d'un autre tellurite qui est à excès d'acide, et qu'il obtenait en dissolvant dans l'acide nitrique le tellurure d'argent naturel. Il se dépose au bout de quelque temps des octaèdres quadratiques dérivés d'un prisme de 107 degrés, doués d'un éclat adamantin, insolubles dans l'eau, et qui sont formés par un tellurite acide d'argent, peut-être le bitellurite.

(1) *Loc. cit.*, p. 259.
(2) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XVIII, p. 66 (en note).

TELLURATES D'ARGENT.

On connaît cinq tellurates d'argent, un sel neutre, deux sels basiques et deux sels acides.

1° *Sel neutre*, AgO,TeO^3.

D'après Berzélius (1), si l'on mélange une dissolution parfaitement neutre de nitrate d'argent avec une dissolution de tellurate neutre de potasse ou de soude bien pure, il se produit un précipité jaune foncé de tellurate neutre d'argent. L'eau le décompose en formant une dissolution de tellurate neutre dans l'acide libre, et laissant un sel basique insoluble. C'est pour cette raison que le sel neutre ne se produit que dans les liqueurs d'un certain degré de concentration. D'après Oppenheim (2), lorsqu'on ajoute de l'acide tellurique à une dissolution concentrée de nitrate d'argent, il se dépose une poudre cristalline incolore qui jaunit à l'air et qui est formée par une combinaison de nitrate et de tellurate d'argent.

2° *Sels basiques.*

Si on lave le tellurate neutre sur un filtre, il se fonce de plus en plus, et si on le traite par l'eau bouillante, il finit par rester un sel basique de couleur brun de foie ; sa composition est $3AgO,2TeO^3$.

Le tellurate neutre est soluble dans l'ammoniaque et donne une liqueur incolore. Si on la mélange avec du nitrate d'argent ammoniacal et que l'on évapore, à mesure que l'ammoniaque se dégage, il se précipite un sel basique brun noir dont la formule est $3\,AgO,TeO^3$. Ces trois composés sont anhydres.

Analyse.

	Calculé pour $3AgO,TeO^3$.	Trouvé (Berzélius).
AgO............	79,82	79,8
TeO^3...........	20,18	20,2
	100,00	100,0

3° *Tellurates acides.*

En ajoutant à une dissolution concentrée de nitrate d'argent une dissolution saturée de bi ou de quadritellurate de soude ou de potasse, il se précipite un bitellurate ou un quadritellurate d'argent. Ces sels forment des précipités volumineux, floconneux, de couleur orange.

(1) *Loc. cit.*, p. 247.
(2) *J. für prakt. Chem.*, t. LXXI.

Si les dissolutions étaient étendues, le précipité serait tout d'abord jaune foncé, puis brun foncé, parce que, en présence d'un grand excès d'eau, il y a toujours formation d'un sel basique (Berzélius, *loc. cit.*).

HYPOAZOTITE D'ARGENT.

Dès 1871 (1), Divers avait annoncé l'existence d'un sel d'argent formé par un acide de l'azote moins oxygéné que l'acide azoteux et que l'on obtient par réduction des azotates ou des azotites. Si l'on ajoute peu à peu un excès d'amalgame de sodium à une dissolution d'azotate de soude bien refroidie, l'effervescence ne devient vive que lorsque la quantité de sodium ajoutée correspond à 2 équivalents pour 1 d'azotate; lorsqu'il y a 4 équivalents de sodium, un nouvel excès d'amalgame ne produit plus d'action. La solution alcaline ainsi obtenue renferme une très petite quantité d'hypoazotite de soude. Si on la neutralise par l'acide acétique, elle donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune à peu près aussi insoluble que le chlorure d'argent. Ce précipité peut être lavé sans altération à l'eau bouillante, même à la lumière. Il est soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque, et la dissolution ammoniacale régénère soit par la chaleur (élimination de l'ammoniaque), soit par l'addition d'un acide fort étendu (nitrique, sulfurique, acétique), l'hypoazotite d'argent.

Ce sel est soluble dans les acides sulfurique ou azotique étendus. L'acide azotique concentré l'oxyde immédiatement. Les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique, moyennement concentrés, le décomposent avec dégagement d'azote et formation d'acides azoteux et azotique.

Si le précipité obtenu était noir, on pourrait le purifier en le dissolvant dans l'acide azotique très étendu et le reprécipitant par une addition convenable d'ammoniaque.

Lorsqu'on le chauffe, l'hypoazotite d'argent se décompose en bioxyde d'azote et argent métallique, en même temps qu'il se forme un peu d'azotate d'argent.

Sa composition est AgO,AzO, d'après Divers. Cependant on a obtenu constamment à l'analyse une quantité d'argent inférieure de 1 pour 100 à la quantité théorique, différence que l'on attribuait à une impureté ou à de l'humidité.

Divers a pu combiner cet acide hypoazoteux AzO,HO à plusieurs autres bases.

Cet acide, et particulièrement son sel d'argent ont été étudiés depuis par plusieurs autres chimistes.

En 1877, Zorn (2) a confirmé la plupart des résultats annoncés par Divers, mais il recommande de réduire par l'amalgame de sodium non pas l'azotate de potasse, mais l'azotite. Avec 100 grammes d'azotite de potasse, on obtient 15 grammes d'hypoazotite d'argent. Le sel d'argent se dédouble, par l'acide acé-

(1) *Berichte*, t. IV, p. 243, et *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 176.
(2) *Berichte*, t. X, p. 1306, et t. XI, p. 1630 et 2217, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 29, et t. XXXII, p. 398 et 514.

tique, en oxyde d'argent et protoxyde d'azote. Sa composition est AgO,AzO. Il agit énergiquement sur les iodures alcooliques avec formation d'iodure d'argent. Zorn a étudié plus particulièrement l'action de ce sel sur l'iodure d'éthyle, elle a donné lieu à la réaction :

$$C^4H^5I + AgO,AzO = AgI + C^4H^5AzO^2.$$

Ce dernier corps, dont la formule doit être doublée $(C^4H^5AzO^2)^2$, paraît être un dérivé diazoïque de la série grasse. L'action du chlorhydrate d'ammoniaque ou du chlorhydrate de méthylamine donne immédiatement du chlorure d'argent et une dissolution contenant sans doute un hypoazotite ammoniacal, mais la liqueur se décompose dans la température ordinaire avec effervescence, ce qui a empêché d'isoler ces composés.

A la même époque, Van der Plaats (1) reprit encore l'étude de l'hypoazotite d'argent. D'après ses recherches, on le prépare en dissolvant 40 grammes d'azotite de potasse dans 120 grammes d'eau et ajoutant de l'amalgame de sodium contenant 1 partie de sodium pour 30 de mercure par portions de 5 grammes, en refroidissant. Il se produit un abondant dégagement d'un gaz qui contient 40 pour 100 d'azote et 60 pour 100 de protoxyde d'azote. On neutralise ensuite par l'acide acétique et l'on précipite par l'azotate d'argent. Le précipité est exposé pendant quelque temps à la lumière pour décomposer l'acétate d'argent mélangé à l'hypoazotite, et on dissout ce dernier sel dans l'acide sulfurique étendu; la liqueur est de nouveau précipitée par l'ammoniaque. On obtient ainsi 6 grammes d'hypoazotite d'argent avec 40 grammes d'azotite de potasse. C'est une poudre jaune pâle, amorphe, non hygroscopique, inaltérable à 100 degrés, même lorsqu'elle est humide. Elle se décompose au delà de 100 degrés et détone lorsqu'on la chauffe brusquement à 150 degrés; sa formule est AgO,AzO.

L'hypoazotite d'argent se dissout sans décomposition dans les acides azotique et sulfurique. L'acide phosphorique, l'hydrogène sulfuré, l'acide acétique bouillant met en liberté l'acide hypoazoteux.

En 1878, Menke (2) a signalé la formation de l'hypoazotite de soude lorsqu'on chauffe au rouge pendant une heure dans un creuset de fer du fer et du nitrite de soude. En reprenant par l'eau, filtrant et évaporant à petit volume, la liqueur laisse déposer des aiguilles renfermant NaO,AzO+6HO. La dissolution de ce sel donne avec l'azotate d'argent de l'hypoazotite d'argent.

Cependant Zorn (3) conteste absolument la production de l'hypoazotite de soude dans ces conditions. D'après Berthelot et Ogier, le seul sel de soude qui se produit dans la réaction de Menke en quantité notable est le carbonate de soude que l'on obtient en effet en cristaux. Cependant il pourrait se produire des traces d'hypoazotite dues à la seule action de la chaleur sur l'azotite, d'après les observations de Divers.

Zorn (4) a encore signalé la production d'hypoazotite de soude par l'électro-

(1) *Berichte*, t. X, p. 1507, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 172.
(2) *J. of the chem. Soc.*. t. XXXIII, p. 401. et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 47.
(3) *Berichte*, t. XV, p. 1258, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 31.
(4) *Berichte*, t. XII, p. 1509 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 89.

lyse des solutions d'azotites en employant le mercure comme électrode négative. La solution neutralisée par l'acide acétique et additionnée d'azotate d'argent donne un précipité d'hypoazotite d'argent. On obtient la même réaction en électrolysant l'azotate de soude.

On peut également préparer l'hypoazotite de soude ou de potasse en traitant l'azotate de ces bases par l'hydrate ferreux récemment précipité. La réaction a lieu avec effervescence; il se dégage de l'azote et du protoxyde d'azote. Après quelques heures elle est terminée. On filtre; on neutralise par l'acide acétique et on précipite par l'azotate d'argent. En partant de 1 kilogramme de sulfate ferreux, on obtient 10 grammes d'hypoazotite d'argent.

Cependant, ces méthodes donnent un rendement inférieur à celui du procédé Divers (azotite alcalin et amalgame de sodium). On peut rendre cette méthode très commode en faisant usage de l'appareil à trois boules de Kipp, dont on se sert pour la préparation de l'hydrogène. On introduit l'amalgame en gros fragments dans la boule du milieu, la dissolution d'azotite dans la boule inférieure, et l'on remplit à moitié la boule supérieure avec de l'eau distillée. En laissant se dégager par le robinet de l'appareil les gaz produits dans la réaction, et, refroidissant les liquides, on obtient le rendement maximum.

D'après Zorn (1), l'acide hypoazoteux serait bibasique, car on peut préparer un sel de baryte dont la formule est BaO,AzO + AzO,HO.

La composition de l'hypoazotite d'argent qui a servi aux recherches que nous venons de résumer avait été établie par les analyses suivantes :

	Calculé pour AgO,AzO.	Trouvé Divers.	Trouvé Zorn.
Ag	78,30	77,2	78,28
Az	10,10	»	10,15
O	11,60	» (par diff.)	11,57
	100,00		100,00

A la suite de ces travaux, Berthelot et Ogier (2) ont repris, en 1883, l'étude de l'acide hypoazoteux et de l'hypoazotite d'argent. Les résultats qu'ils ont obtenus ont modifié considérablement les précédents.

L'hyppoazotate d'argent étant préparé par le procédé indiqué par Divers (azotite alcalin et amalgame de sodium), on le purifie en le dissolvant dans l'acide azotique très étendu et le précipitant de nouveau par neutralisation au moyen de l'ammoniaque. C'est un corps jaune, insoluble.

Ce précipité éprouve une décomposition très sensible lorsqu'on le chauffe à 100 degrés, et surtout un peu au-dessus. La proportion centésimale d'argent obtenu à l'analyse croît avec la durée de la dessiccation si celle-ci est opérée par la chaleur. Ainsi, le sel maintenu pendant plusieurs heures vers 120 degrés a fourni 85,6 pour 100 d'argent. Dès 95 degrés, un précipité contenant 75,5 pour 100 d'argent seulement, après dessiccation complète, commence à s'allé-

(1) *Berichte*, t. XV, p. 1007, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 387.
(2) *C. R.*, t. XCVI, p. 30 et 84.

rer et à noircir. Il est probable que cette altération explique les nombres trop élevés obtenus dans les analyses faites précédemment. Aussi convient-il mieux de dessécher le sel dans le vide, à la température ordinaire et dans l'obscurité. L'hypoazotite, ainsi préparé, retient encore un peu d'eau, mais il vaut mieux en tenir compte que de chercher à le dessécher plus complètement par la chaleur qui le décompose. Il ne contient alors aucune trace d'argent réduit.

On a obtenu, avec plusieurs échantillons séchés dans le vide :

Ag pour 100.......	75,3	75,0	75,3
Az...............	9,6	9,6	»
HO..............	1,1	1,5	»
O (par différence)..	14,0	13,9	»

L'eau était déterminée en nature, en procédant comme dans une analyse organique, avec une longue colonne de cuivre métallique et de l'oxyde de cuivre bien desséché.

En déduisant l'eau, ces résultats conduiraient aux nombres suivants, pour le deux premières analyses.

	Calculé pour AgO,AzO.	Calculé pour $Az\,O^5Ag^2$.	Trouvé.	
	—	—	I.	II.
Ag............	78,3	76,1	76,2	76,1
Az............	10,1	9,9	9,7	9,8
O.........	11,6	14,0	14,1	14,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

La formule de l'hypoazotite d'argent est donc bien différente de celle qu'on lui attribuait antérieurement; c'est $Az^2O^5Ag^2$ ou Az^2O^3,Ag^2O^2. L'acide hypoazoteux Az^2O^3,H^2O^2 est donc un sesquioxyde d'azote.

L'étude de l'action de la chaleur sur ce composé a été faite qualitativement et quantitativement.

L'hypoazotite d'argent, chauffé à feu nu, se décompose en fournissant un mélange d'argent métallique et d'azotate.

Si l'on chauffe le sel au rouge sombre dans un tube où l'on a fait le vide, ce qui permet à l'acide hyppoazotique formé d'être absorbé de nouveau par l'argent, on a obtenu, pour 100 parties de sel :

AzO^2...............	13,6 (en poids).
AzO mélangé d'azote..	2,1.

L'argent resté dans le tube contenait une certaine dose d'azotite et d'azotate d'argent (1,3 de AzO^3).

Si on le chauffe dans un courant d'acide carbonique sec, qui entraîne à mesure la vapeur nitreuse, condensée au delà dans une solution de carbonate de soude où l'on titre l'acide azoteux, on trouve pour 100 parties de sel :

AzO^2...............	14,5.
AzO^3...............	3,7.

La formation du bioxyde d'azote et de l'azotite d'argent avait déjà été observée par Divers, mais ce savant n'avait pas fait la détermination quantitative des produits. Or, cette détermination s'accorde beaucoup mieux avec la formule $Ag^2Az^2O^5$. En effet, la formule $AgAzO^2$ devrait donner :

$$AgO,AzO = AzO^2 + Ag,$$

soit 21,7 pour 100 de AzO^2.

D'après la formule $Ag^2Az^2O^5$, on aurait :

$$Ag^2Az^2O^5 = AzO^2 + AzO^3 + Ag^2,$$

ce qui correspond à 10,6 de AzO^2 et 13,4 de AzO^3. Si l'on n'a isolé que 3,7 de AzO^3, c'est que la différence 9,7 a été absorbée par l'argent du résidu avec formation d'azotite d'argent et d'une nouvelle dose (3,8) de bioxyde d'azote, suivant l'équation :

$$Az^2O^6 + Ag = AzO^4Ag + AzO^2,$$

ce qui porte la dose totale du bioxyde d'azote calculée à 14,4. Or, l'expérience donne 14,5. L'accord est aussi satisfaisant que possible.

Berthelot et Ogier ont encore vérifié que l'hypoazotite d'argent, décomposé par les acides étendus, fournit une liqueur dont l'ébullition dégage du protoxyde d'azote, fait déjà signalé par Divers. Mais la réaction est moins simple qu'on ne l'avait supposé, le protoxyde d'azote ne renfermant pas la totalité de l'azote du sel, comme l'exigerait la formule AgO,AzO. Il se forme aussi de l'acide azotique, d'après l'équation :

$$4(Az^2O^3,2HO) = 7AzO + AzO^5,HO + 7HO.$$

L'hypoazotite d'argent s'oxyde sous l'influence du brome ou du permanganate de potasse.

Pour effectuer l'oxydation au moyen du brome, on a opéré sur 2 grammes d'hypoazotite d'argent en présence d'acide chlorhydrique et d'une solution de brome titrée et employée en léger excès. Après quelque temps de réaction, on a titré le brome libre. Tantôt l'acide chlorhydrique était mêlé d'avance avec l'eau du brome dans laquelle on délayait le sel d'argent (série I), tantôt on délayait le sel dans l'acide, puis on ajoutait le brome (série II). Ce procédé doit donner des chiffres un peu forts, à cause de l'évaporation d'un peu de brome pendant les manipulations. On a établi, pour chaque essai de chacune des séries, le rapport pondéral de l'argent au brome absorbé :

Série I — Ag : Br.		Série II — Ag : Br.	
Premier essai.......	1 : 3,73	Premier essai.......	1 : 3,56
Deuxième essai......	1 : 3,50	Deuxième essai......	1 : 3,67
Troisième essai......	1 : 3,72	Troisième essai.....	1 : 3,69
Quatrième essai.....	1 : 3,85	»	»

D'après l'ancienne formule :

$$AgO,AzO + 4\,HO + 4\,Br = AzO^6H + 3\,HBr + AgBr,$$

l'hypoazotite d'argent aurait dû enlever 4 Br pour Ag.

D'après la nouvelle formule :

$$Ag^2Az^2O^5 + 7\,HO + 7\,Br = 2\,AzO^6H + 5\,HBr + 2\,AgBr,$$

l'hypoazotite aurait dû prendre 3.5 Br pour Ag.

Les nombres observés s'accordent mieux avec la nouvelle formule, surtout si l'on remarque que le procédé employé tend à fournir, pour le brome, des chiffres un peu trop forts.

L'oxydation par le permanganate de potasse a fourni aussi des résultats assez concordants, lorsqu'on a opéré en présence d'un très grand excès d'acide sulfurique; on trouve alors que l'oxygène absorbé correspond à 3 équivalents. Les liqueurs, après oxydation, dégagent, par l'ébullition du protoxyde d'azote, 8 parties en poids pour 100 de sel. Ces résultats répondent à la transformation suivante :

$$Ag^2Az^2O^5 + O^3 + HO = AzO + AzO^6H + 2\,AgO.$$

C'est encore une confirmation de la formule $Ag^2Az^2O^5$.

La chaleur de formation de l'hypoazotite d'argent a été déterminée en oxydant ce sel par l'eau de brome en dissolution chlorhydrique. On a opéré d'abord en mélangeant d'avance l'acide chlorhydrique et l'eau de brome et ajoutant le sel; on a ainsi obtenu, dans deux expériences :

$$+29^{Cal},83 \text{ et } +31^{Cal},54 \text{ moyenne } +30^{Cal},68,$$

pour 1 équivalent (108 grammes) d'argent.

Puis on a délayé le sel d'argent dans l'acide chlorhydrique et ajouté l'eau de brome, ce qui a donné :

$$+28^{Cal},00, \quad +29^{Cal},85 \text{ et } 28^{Cal},00,$$

dont la moyenne est $+28^{Cal},62$.

La moyenne générale des deux séries d'expériences est :

$$+29^{Cal},65 \text{ pour Ag ou } +59^{Cal},30 \text{ pour } Ag^2.$$

En partant de l'état initial :

$$Ag^2Az^2O^5 + 7\,HO + 7\,Br \text{ gaz} + \text{eau},$$

on arrive à l'état final :

$$2\,AzO^6H \text{ étendu} + 5\,HBr \text{ étendu} + 2\,AgBr,$$

au moyen des deux cycles suivants :

Premier cycle.

$Az^2 + O^5 + Ag^2 = Az^2O^5Ag^2$ .... =	x
$7(H + O) = 7HO$	+ 241,5
7 Br gaz + eau = 7 Br dissous............	+ 29,0
Réaction calculée pour Ag^2................	+ 59,3
	x + 329,8

Deuxième cycle.

$2(Az + O^6 + H)$ + eau = AzO^6H étendu....	+ 97,6
$5(H + Br\ gaz)$ + eau = 5 HBr étendu......	+ 167,5
$2(Ag + Br\ gaz) = 2\,AgBr$.................	+ 55,4
	+ 320,5

d'où l'on conclut :

$$x = -9^{Cal},3,$$

pour la réaction :

$$Ag^2 + Az^2 + O^5 = Ag^2Az^2O^5.$$

on aurait de même :

$$2AgO + Az^2 + O^3 = Ag^2Az^2O^5 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -16^{Cal},3.$$

L'acide hypoazoteux lui-même est formé avec absorption de chaleur :

$$Az^2 + O^3 + \text{eau} = Az^2O^3 \text{ étendu} \ldots\ldots\ldots \quad -38^{Cal},6.$$

D'où il résulte que la chaleur de neutralisation de l'acide hypoazoteux par l'oxyde d'argent est égale à la différence 38,6 — 16,3, soit $+22^{Cal},3$ pour Ag^2O^2 ou $+11^{Cal},15$ pour 1 équivalent d'argent. Ce nombre est comparable à celui que fournissent l'acide azoteux (+ 12,1) et l'acide azotique (+ 10,7).

En réponse aux recherches de Berthelot et Ogier, Divers et Tamemasa Haga ont publié, en 1885 (1), un nouveau mémoire sur l'hypoazotite d'argent. Ces savants pensent que la différence observée entre la quantité d'argent calculée par la formule AgO,AzO (78,3 pour 100) et la quantité trouvée par Berthelot et Ogier (76 environ) est due à la présence dans le sel qu'ils ont examiné d'un peu d'azotite ou d'azotate d'argent. L'hypoazotite subit, en effet, très facilement une oxydation partielle ; le lavage à l'eau aérée donne une oxydation plus complète que le lavage à l'eau bouillie. En prenant de très grandes précautions pour éviter l'altération du sel, les savants ont obtenu, pour le dosage d'argent, le nombre 77,69 pour 100 comme maximum.

Ajoutons, en terminant, que Maumené (2) a contesté l'exactitude des faits annoncés par Berthelot et Ogier. D'après ce savant, l'acide hypoazoteux aurait été signalé par lui en 1870 et sa formule serait AzO^3H^2.

(1) *J. of the chem. Soc.*, t. XLV, p. 78, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 431 (1885).
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 434. Voir aussi *C. R.*, t. XCVI, p. 522 (1883).

AZOTITE D'ARGENT.

On ne connaît bien que l'azotite neutre anhydre AgO,AzO^3 et ses sels doubles.

L'azotite d'argent peut prendre naissance par l'action de la chaleur rouge sur l'azotate; c'est le procédé général de préparation des azotites. Ordinairement, la matière que l'on obtient après fusion est colorée en gris brun, parce qu'un peu d'oxyde d'argent a été mis en liberté. On la reprend alors par un peu d'eau bouillante et on filtre chaud. L'azotite cristallise par refroidissement.

D'après Russel (1), l'hydrogène peut réduire partiellement à froid les dissolutions concentrées d'azotate d'argent. Au bout d'une demi-heure, on obtient un précipité gris mat, qui devient à peu près cristallin et brillant. L'argent métallique, ainsi isolé, réagit sur l'acide azotique devenu libre et fournit un peu d'azotite d'argent. Cette réduction de l'azotate d'argent par l'hydrogène est indépendante de l'action de la lumière, mais elle est accélérée par la chaleur; une dissolution qui est restée claire après quelques minutes d'action de l'hydrogène se trouble par la chaleur.

Le nitrite d'argent n'étant pas réduit par l'hydrogène, constitue le terme final de la réaction.

Les résultats annoncés par Russell avait été contestés par Houzeau (2) et par Pellet (3). D'après ce dernier, une dissolution neutre ou faiblement acide de nitrate d'argent cristallisé n'est pas réduite par l'hydrogène pur, et le nitrite d'argent qui prendrait naissance ne pourrait exister en présence d'acide azotique libre. Cependant, l'azotate d'argent fondu, qui présente une réaction alcaline, est partiellement réduit par l'hydrogène, mais cette réduction est proportionnelle à l'alcalinité du sel. D'après Békétoff (4), une dissolution neutre d'azotate d'argent est réduite par l'hydrogène pur et prend une réaction acide.

La réduction du nitrate d'argent par l'hydrogène est encore confirmée par les expériences de Schobig (5), qui a purifié l'hydrogène en le faisant passer dans une dissolution de permanganate de potasse. La réduction a lieu même dans l'obscurité, et à l'abri des poussées de l'air, par l'hydrogène pur. Si la dissolution est étendue, l'argent se précipite à l'état pulvérulent; si elle est concentrée, l'argent réduit forme un miroir métallique. On doit remarquer toutefois que ces derniers faits ne sont pas tout à fait d'accord avec ceux avancés par Russell.

Le procédé employé pour préparer habituellement l'azotite d'argent est basé sur la précipitation du nitrate par un nitrite alcalin. Berzélius (6) indique les précautions suivantes :

(1) *Chem. news.*, t. XXVIII, p. 277, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 264.
(2) *Ann. chim. phys.* (5), t. I, p. 374.
(3) *C. R.*, t. LXXVIII, p. 1132.
(4) *C. R.*, t. LXXIX, p. 1413.
(5) *J. f. prakt. chem.* (2), t. XIV, p. 289.
(6) *Traité de chimie*, t. IV, p. 278 (1846).

On fait fondre de l'azotate de soude au rouge sombre jusqu'à ce qu'une petite portion de la masse, dissoute à part dans l'eau, donne un précipité foncé avec le nitrate d'argent neutre. Ce précipité foncé est dû à ce que, après décomposition complète de l'acide nitrique du nitrate, il se dégage un peu d'acide nitreux, et que le sel renferme un peu de soude libre qui précipite de l'oxyde d'argent brun. On ajoute alors la dissolution de la masse fondue à de l'azotate d'argent dissous, et, après avoir lavé le précipité avec un peu d'eau froide, on le dissout dans le moins possible d'eau bouillante, et on sépare l'oxyde d'argent insoluble en filtrant la liqueur chaude. Le sel se dépose par le refroidissement en cristaux prismatiques jaune clair, presque incolores.

Le plus souvent on se sert, pour cette préparation, d'un azotite alcalin préparé à l'avance et que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce dans un état de pureté suffisant. Il faut seulement éviter d'ajouter à l'azotate d'argent un grand excès d'azotate de potasse ou de soude, parce qu'il se formerait un azotite double qu'il serait difficile de séparer.

L'azotite d'argent, déposé rapidement, dans une dissolution chaude, forme de très petites aiguilles jaune clair ; par une évaporation lente, on obtient des aiguilles plus longues, presque incolores ; ce sont des prismes obliques dont l'angle est de 59 degrés.

D'après Metscherlich (1), il se dissout dans 120 parties d'eau froide à + 15 degrés ; il est très soluble dans l'eau chaude.

Sa chaleur de dissolution, dans 200 H^2O^2, à 15 degrés, est de — $8^{Cal},8$ pour 1 équivalent en grammes.

Fischer (2) indique, pour la solubilité dans l'eau froide, 300 parties. Il est insoluble dans l'alcool.

Soumis à l'action de la chaleur, l'azotite d'argent se décompose, mais les produits formés varient avec la température. De 85 degrés à 140 degrés, dans un creuset ouvert, la décomposition peut être représentée par l'équation :

$$3(AgO,AzO^3) = Ag^2 + AgO,AzO^5 + 2AzO^3.$$

Si le creuset est couvert, la réaction est la suivante (3) :

$$2(AgO,AzO^3) = Ag + AgO,AzO^5 + AzO^2.$$

Puis, dans l'un et l'autre cas, si l'on chauffe davantage, l'azotate d'argent perd de l'oxygène et reproduit un peu d'azotite, lequel se décompose de nouveau. Le résidu final est de l'argent métallique.

Les dissolutions aqueuses du nitrite d'argent s'altèrent un peu à 100 degrés.

D'après Mitscherlich, l'azotite d'argent dissous dans une dissolution chaude et concentrée d'ammoniaque, donne une combinaison qu'on peut isoler en gros cristaux.

(1) *Traité de chimie.*
(2) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XXII, p. 496.
(3) Divers. *J. of the chem. Soc.*, t. IX, p. 85.

Reychler (1) a repris l'étude de cette dernière réaction et a décrit trois *azotites d'argent ammoniacaux :*

1° *Azotite d'argent monoammoniacal.*

L'ammoniaque concentrée dissout l'azotite d'argent, et la solution laisse déposer des prismes brillants jaunes du composé AgO,AzO^3,AzH^3. Ce corps est peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il fond à 70 degrés et cristallise par le refroidissement; cependant, il perd un peu d'ammoniaque pendant la fusion et même par l'évaporation de sa solution aqueuse.

L'iodure d'éthyle le décompose, avec formation de nitréthane, d'après l'équation :

$$C^4H^5I + AgO,AzO^3,AzH^3 = AgI + AzH^3 + C^4H^5,AzO^4.$$

2° *Azotite d'argent diammoniacal,* $AgO,AzO^3,2AzH^3$.

On l'obtient en agitant le composé précédent avec l'ammoniaque alcoolique ; l'addition d'éther le précipite alors sous forme cristalline. Il est déliquescent et perd de l'ammoniaque à l'air.

3° *Azotite d'argent triammoniacal,* $AgO,AzO^3,3AzH^3$.

L'azotite d'argent monoammoniacal pulvérisé et sec absorbe le gaz ammoniacal en dégageant assez de chaleur pour fondre. Il se transforme ainsi en une masse blanche, compacte, très déliquescente, qui perd de l'ammoniaque à l'air.

Analyse.

	Calculé pour AgO,AzO^3	Trouvé. Mitscherlisch.	Persoz.	Lang.
Ag	70,13	70,08	69,87	70,07
AzO^4	29,87	»	»	»

L'azotite d'argent est fréquemment employé dans les réactions de chimie organique où l'on cherche à remplacer H par AzO^4. On commence par remplacer H par Cl ou Br, ou I, puis le dérivé chloré, bromé ou iodé, ainsi obtenu, est traité par l'azotite d'argent $AgAzO^4$; le métalloïde halogène se fixe sur l'argent et s'élimine, tandis que l'acide hypoazotique prend sa place et entre dans la molécule organique.

C'est par des réactions de ce genre que Meyer et Stuber (2) ont découvert la série des nitrométhane C^2H^3,AzO^4, nitréthane C^4H^5,AzO^4, nitropropane

(1) *Berichte*, t. XVI, p. 2425 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 452.
(2) *Berichte*, t. V, p. 203, 399 et 514.

C^6H^7,AzO^4, etc., qui comprend les isomères des éthers méthyl, éthyl ou propyl nitreux. Les propriétés physiques et chimiques de ces corps sont très différentes de celles de leurs isomères. Cette réaction, très générale, a été appliquée depuis à d'autres transformations, par exemple, à celle de l'acide bromoacétique en acide nitracétique (1).

$$C^4H^2(HBr)O^4 + AgAzO^4 = AgBr + C^4H^2(AzO^4H)O^4.$$

AZOTITE DOUBLE D'ARGENT ET DE POTASSIUM.

Ce composé se prépare en ajoutant une dissolution concentrée de nitrite de potasse à une dissolution saturée de nitrite d'argent à une température de 60 à 70 degrés, et laissant refroidir. Ce sel double a été étudié par Fischer, par Lang (2) et par Hampe (3). Il forme des prismes orthorhombiques voisins de ceux du nitre, jaunes, inaltérables à l'air. Ils se dissolvent dans une petite quantité d'eau, mais un excès d'eau les décompose partiellement.

L'azotite d'argent fournit un sel double analogue avec le nitrite de soude.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,AzO^3 + KO,AzO^3 + HO$.	Trouvé	
		Lang.	Hampe.
AgO	46,75	46,38	46,65
KO	18,99	18,57	19,27
AzO^3	30,64	»	»
HO	3,62	3,80	3,88
	100,00		

COMBINAISON DU NITRATE ET DU NITRITE D'ARGENT.

D'après les expériences de Divers résumées plus haut, la décomposition, par la chaleur, de l'azotite d'argent, fournit, dans certaines conditions, une combinaison d'azotite et d'azotite d'argent. Cependant ces conclusions ne sont pas encore définitivement admises.

AZOTITE BASIQUE D'ARGENT.

Il en est de même des expériences de Proust sur l'azotite basique d'argent, expériences rapportées par Berzélius (4). On obtiendrait cette combinaison en

(1) De Forcrand. *C. R.*, t. LXXXVIII, p. 974 (1879).
(2) *J. für prakt. Chem.*, t. LXXXVI, p. 295.
(3) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXV, p. 334.
(4) *Traité de chimie*, t. IV, p. 278 (1846).

faisant chauffer de l'argent en poudre avec une dissolution neutre d'azotate d'argent, pendant une heure, à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'argent. La liqueur est alors jaune clair et cristallise difficilement. Évaporée jusqu'à ce qu'elle ait une densité de 2,4, elle ne montre aucune tendance à cristalliser, et, quand on pousse l'évaporation plus loin, elle se prend en une masse saline. Lorsqu'on reprend cette masse par l'eau, le sel se décompose en nitrite neutre, qui se dissout et en nitrite basique qui reste sous la forme d'une poudre jaune insoluble. Proust avait pensé que ce corps jaune pulvérulent était du nitrite de sous-oxyde d'argent. La composition et les propriétés de ce composé ne sont pas encore très bien connues.

AZOTATE D'ARGENT.

L'azotate d'argent est très anciennement connu, et son étude a été faite très complètement.

Ce composé se trouve déjà mentionné, au neuvième siècle, dans les écrits de l'alchimiste Geber. Glaser a indiqué, en 1663, que ce sel pouvait fondre sous l'influence de la chaleur et être coulé, après fusion, dans des lingotières. La préparation de l'azotate d'argent est extrêmement simple lorsqu'on a à sa disposition de l'argent pur. Il suffit de le faire dissoudre dans un excès d'acide azotique pur et concentré, en chauffant un peu au début. Il se produit presque immédiatement de très abondantes vapeurs nitreuses, en même temps qu'il se dépose au sein de la liqueur des paillettes critallines formées par l'azotate d'argent, qui est peu soluble dans un excès d'acide. Lorsque tout l'argent est dissous, on fait évaporer l'excès d'acide, et on reprend le résidu blanc par l'eau. Une nouvelle évaporation de la liqueur aqueuse fournit des cristaux d'azotate d'argent très pur.

D'après Millon (1), l'argent pur n'est pas attaqué à froid par l'acide nitrique pur d'une concentration inférieure à $AzO^5 + 4\frac{1}{2}HO$, à moins qu'on y ajoute une dissolution de nitrite. Lorsque l'acide est plus concentré, l'argent se recouvre, à froid, d'une couche tantôt grise, tantôt blanche, qui arrête la réaction.

Suivant Berzélius (2), lorsqu'on suspend un fragment d'argent pur dans de l'acide nitrique pur, et qu'on regarde la liqueur par transparence, en la tenant contre le jour, on voit le métal se dissoudre, sans dégagement de gaz, et une dissolution concentrée descendre en stries épaisses le long de l'argent. Le phénomène continue pendant assez longtemps, surtout si l'on empêche la liqueur de s'échauffer. Ce liquide devient peu à peu verdâtre par suite de la formation d'acide nitreux qui reste en dissolution. Mais la liqueur finit par s'échauffer, et l'argent se dissout subitement avec un violent dégagement de gaz.

Le plus souvent on prépare l'azotate d'argent au moyen des alliages d'argent

(1) *Ann. chim. phys.* (3), t. VI, p. 98.
(2) *Traité de chimie*, t. IV, p. 274 (1847).

et de cuivre que l'on trouve ordinairement dans le commerce, par exemple, de l'argent des monnaies. On dissout cet alliage dans l'acide nitrique pur en chauffant un peu au début. Il se forme un mélange d'azotate d'argent et d'azotate de cuivre, et la liqueur se colore en vert. On sépare, après dissolution complète, les deux azotates en utilisant soit la plus grande stabilité de l'azotate d'argent, soit l'énergie basique de l'oxyde d'argent, par les deux méthodes suivantes :

1° On évapore la liqueur verte à siccité, puis on chauffe le mélange des deux sels de manière à fondre l'azotate d'argent. A cette température, l'azotate de cuivre se décompose complètement en laissant un résidu noir d'oxyde de cuivre. On s'assure que la décomposition de ce sel est complète lorsqu'une petite portion de la masse dissoute dans l'eau et filtrée ne donne plus de coloration bleue par un excès d'ammoniaque. On reprend alors, par l'eau, la matière fondue et refroidie, et on sépare l'oxyde de cuivre par filtration. La liqueur aqueuse laisse déposer, par évaporation, de gros cristaux d'azotate d'argent;

2° On ajoute au cinquième de la dissolution des deux métaux (argent monnayé) une quantité de potasse suffisante pour les précipiter tous les deux à l'état d'oxydes. Ces oxydes sont lavés sur un filtre, puis mis à digérer à chaud avec les quatre cinquièmes de la liqueur verte. Peu à peu l'oxyde d'argent déplace l'oxyde de cuivre dans la dissolution, et la liqueur se décolore en fournissant de l'azotate d'argent et de l'oxyde de cuivre insoluble. Une filtration suffit alors pour séparer la dissolution d'azotate d'argent qui fournit encore des cristaux par évaporation.

On peut encore, suivant Grœger (1), traiter la solution nitrique de l'alliage de cuivre et d'argent par un lait de craie aussi longtemps qu'il y a effervescence. Le cuivre seul est précipité. La liqueur renferme un mélange d'azotate d'argent et d'azotate de chaux. On sépare ce dernier oxyde en faisant digérer la solution avec de l'oxalate d'argent, qui transforme l'azotate de chaux en azotate d'argent soluble et oxalate de chaux précipité, ou bien en ajoutant à la liqueur du carbonate de soude qui précipite l'argent seul à l'état de carbonate. Dans ce dernier cas, le carbonate d'argent est séparé par filtration, lavé, desséché et calciné. On obtient ainsi de l'argent métallique, qui se redissout ensuite dans l'acide nitrique pur en donnant du nitrate d'argent.

Cependant ces procédés ne paraissent pas présenter d'avantages notables sur les précédents que l'on emploie généralement.

L'azotate d'argent obtenu par évaporation de ses dissolutions aqueuses neutres forme de gros cristaux appartenant au système orthorhombique, et dont la forme est représentée figure 101. D'après Scacchi (2), les trois axes a, b, c, sont entre eux dans le rapport 1 : 0,7257 : 0,6914, très voisin de celui des axes du nitrate de potasse. Les angles des faces sont (fig. 102).

$$Am = 116^\circ\,35', \qquad Bm = 128^\circ\,5',$$

A + 11 degrés, l'azotate d'argent se dissout dans 0,783 parties d'eau

(1) *Dingl. polytech. Journ.*, t. CCIII, p. 111 et 292.
(2) *Annalen der Phys. u. Chem.*, t. CIX, p. 367.

et 4 parties d'alcool absolu. Kremers (1) a trouvé que 100 parties d'eau dissolvent :

A 0 degré.	19°,5.	54 degrés.	85 degrés.	110 degrés.	
121,9	227,3	500	714	1111	parties d'azotate d'argent.

Il est insoluble dans l'acide nitrique monohydraté et peu soluble dans l'acide étendu. L'alcool bouillant en dissout environ le tiers de son poids, et, par refroidissement, laisse déposer la majeure partie de ce sel.

Sa densité est 4,3554.

Il est inaltérable à la lumière, lorsqu'il est très pur, mais des traces de matières organiques suffisent pour qu'il se colore par place sous l'influence de la lumière.

Il fond à une température inférieure au rouge sombre, égale à 198 degrés, d'après Pohl (2), et 191 degrés d'après Saint-Claire Deville (3). Dans cet état,

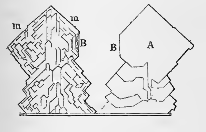


Fig. 101.

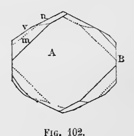


Fig. 102,

il peut être coulé dans des moules ou des lingotières dont il garde la forme après refroidissement, et constitue alors la *pierre infernale*, dont les chirurgiens font usage depuis longtemps pour brûler les chairs et cautériser les plaies. Lorsqu'on le maintient fondu et qu'on le chauffe au rouge, l'azotate d'argent se décompose en fournissant des vapeurs nitreuses et laissant finalement un résidu d'argent métallique. Cependant la réaction n'est pas aussi simple que l'indiquerait l'équation :

$$AgO,AzO^5 = Ag + O^2 + AzO^4,$$

et Persoz (4) a montré qu'il se formait, en outre, de l'azotite d'argent comme produit intermédiaire. C'est une analogie de plus à ajouter à celles que nous avons signalées entre l'argent et les métaux alcalins, la décomposition de l'azo-

(1) *Ann. phys. chem.*, t. XCII, p. 497.
(2) *Jahresber*, 1851, p. 59.
(3) *Ann. chim. phys.* (3), t. XXVIII, p. 245.
(4) *Ann. chim. phys.* (3), t. XXIII, p. 48.

tate d'argent par la chaleur étant tout à fait semblable à celle des azotates alcalins qui fournissent aussi des azotites :

$$KO,AzO^5 = O^2 + KO,AzO^3.$$

Pour préparer ce produit de décomposition intermédiaire, il suffit de chauffer l'azotate d'argent au rouge naissant. La matière saline que l'on obtient alors, par refroidissement, est légèrement colorée en jaune, et se dissout en grande partie par l'eau bouillante; le résidu est de l'argent pur, et la liqueur abandonne, par évaporation, de longues aiguilles très fines formées d'azotite d'argent. Les eaux mères retiennent presque uniquement du nitrate d'argent non décomposé.

L'azotate d'argent *fuse* comme les autres nitrates, lorsqu'on le projette en poudre fine sur des charbons ardents; il active leur combustion et les recouvre d'un enduit métallique d'argent.

Les dissolutions aqueuses d'azotate d'argent pur sont complètement neutres aux réactifs colorés.

On a vu, plus haut (azotite d'argent), que l'action de l'hydrogène à froid sur l'azotate d'argent avait été l'objet de nombreux travaux dont les résultats sont contradictoires. Cependant, on peut admettre qu'il se produit, même à froid, et avec de l'hydrogène très pur, une réduction partielle. A chaud, elle est beaucoup plus rapide.

Mais c'est surtout en présence des matières organiques hydrogénées que l'azotate d'argent se réduit facilement, et particulièrement en présence de celles qui possèdent une fonction aldéhydique ou alcoolique, laquelle se transforme en fonction acide par perte d'hydrogène ou fixation d'oxygène. L'argent est alors réduit à l'état métallique. On sait qu'une goutte d'azotate d'argent produit sur la peau une tache noire d'argent très divisé, en même temps que l'acide azotique, mis en liberté, en corrode lentement le tissu, et que l'oxygène de l'oxyde d'argent s'empare d'une partie de l'hydrogène de la matière organique, et la détruit. Ce sel présente même, à un plus haut degré, cette propriété lorsqu'il est à l'état solide, ce qui explique l'usage de la pierre infernale. On comprend de la même manière pourquoi les cristaux d'azotate d'argent, inaltérables à la lumière à l'état de pureté, se recouvrent de taches noires ou brunes lorsqu'ils sont souillés par des matières organiques. C'est encore une réaction du même genre que l'on utilise pour la teinture des cheveux en noir et pour la fabrication d'une encre spéciale dont on se sert pour marquer le linge d'une manière indélébile. Nous reviendrons sur ces différents procédés lorsque nous traiterons des applications de l'argent et de ses composés.

Nous avons dit que les substances organiques qui présentent nettement la fonction aldéhydique ou alcoolique, et qui sont, par conséquent, très facilement oxydables, conviennent particulièrement pour opérer la réduction rapide de l'azotate d'argent. Dans beaucoup de cas, l'argent métallique qui se précipite a même la propriété de se fixer sur les parois du verre en formant un véritable miroir. Cette réduction spéciale de l'azotate d'argent a été utilisée dans l'industrie pour la fabrication des miroirs et dans les laboratoires pour la recherche

des composés aldéhydiques. Nous traiterons seulement ici cette seconde partie de la question.

Liebig reconnut le premier, vers 1830, que le nitrate d'argent était réduit par l'aldéhyde ordinaire et formait, à la surface du ballon où s'opérait la réaction, un dépôt continu d'argent métallique très brillant. Cette réduction étant singulièrement facilitée lorsqu'on ajoute à la liqueur un peu d'ammoniaque, on procède ordinairement de la manière suivante :

Dans un tube à essai on place quelques centimètres cubes d'une dissolution de nitrate d'argent, et on y verse de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité d'oxyde produit par les premières gouttes soit redissous presque complètement dans l'excès d'ammoniaque. On ajoute alors l'aldéhyde en très petite quantité, et l'on porte la liqueur à une température de 30 à 40 degrés. Le miroir se forme presque instantanément sur la partie mouillée des parois du tube. Tous les composés aldéhydiques présentent cette propriété, qui sert à les caractériser.

D'après Tollens (1), la réaction des aldéhydes sur le nitrate d'argent est beaucoup plus sensible lorsque, outre l'ammoniaque, on y ajoute encore un alcali fixe. Il recommande de dissoudre 3 grammes d'azotate d'argent dans 30 grammes d'ammoniaque, et d'ajouter 3 grammes de soude caustique dissous dans 30 grammes d'eau. On conserve le mélange dans l'obscurité. Quelques gouttes ajoutées à des solutions très étendues d'aldéhyde donnent la réaction du miroir avec une très grande sensibilité. Avec une solution d'aldéhyde au millième, on obtient le miroir au bout d'une demi-minute. Lorsqu'on recherche l'aldéhyde dans des liqueurs plus étendues, on abandonne le mélange dans l'obscurité pendant vingt-quatre heures. La réaction a lieu à froid.

Cette dernière précaution est très importante d'après Salkowski (1), car, si l'on opère à chaud avec le réactif de Tollens, non seulement les aldéhydes, mais d'autres corps, le sucre de canne notamment, fournissent une réaction analogue.

A dose très faible, l'azotate d'argent est un antiseptique énergique; il arrête les fermentations. A haute dose, ce sel, introduit dans l'économie, agit comme un poison violent en corrodant fortement les parois de l'estomac et des intestins. Il est probable que ces différentes propriétés physiologiques s'expliquent encore par une réduction analogue à celles que nous venons de signaler, et qui a pour effet de mettre en liberté une certaine dose d'acide azotique anhydre.

L'action du chlore sur l'azotate d'argent produit un résultat analogue, c'est-à-dire la mise en liberté de l'acide azotique anhydre, mais la décomposition est due ici à la grande affinité du chlore pour l'argent, qui se transforme en chlorure d'argent, tandis que l'oxygène et l'acide azotique anhydre se dégagent.

Le chlore, en dissolution dans l'eau, réagit sur l'azotate d'argent dissous en formant du chlorate et du chlorure d'argent; ce dernier sel se précipite. Le brome agit de la même manière (3). Si l'on introduit dans un flacon plein de

(1) *Berichte*, t. XV, p. 1635, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 616.
(2) *Berichte*, t. XV, p. 1738, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 617.
(3) Senderens, *C. R.*, t. CIV, p. 175.

chlore sec de l'azotate d'argent neutre et bien desséché, à la température ordinaire, il ne paraît y avoir aucune réaction, même après plusieurs jours. Mais, si l'on élève la température à 95 degrés, pendant quelques instants, il se forme des vapeurs rouges d'acide hypoazotique, et la réaction continue même si l'on cesse de chauffer. Dans ces conditions, il se forme tout d'abord de l'acide azotique anhydre, de l'oxygène et du chlorure d'argent, d'après la réaction.

$$Cl + AgO,AzO^5 = AgCl + O + AzO^5.$$

Mais la température de 95 degrés nécessaire pour que la réaction commence est suffisante pour que tout l'acide nitrique anhydre soit décomposé en AzO^4 et O; d'où la production des vapeurs d'acide hypoazotique (1).

Cependant Sainte-Claire Deville est parvenu à utiliser cette réaction pour la préparation de l'acide nitrique anhydre en faisant passer un courant de chlore bien desséché dans un tube en U contenant de l'azotate d'argent sec et communiquant avec un récipient bien refroidi. On chauffe le tube en U au bain-marie jusqu'à 95 degrés et, dès que les vapeurs rouges commencent à se dégager, on amène le bain à 55 ou 60 degrés, température que l'on maintient pendant toute l'opération. L'acide nitrique anhydre se condense en gros cristaux.

Une dissolution alcoolique d'iode (teinture d'iode) est complètement précipitée par le nitrate d'argent (2). Il se forme de l'iodure et de l'iodate d'argent, et l'acide nitrique devient libre :

$$6I + 6(AgO,AzO^5) = 5AgI + AgO,IO^5 + 6AzO^5.$$

L'iode sec décompose le nitrate d'argent desséché comme le chlore.

Un mélange de phosphore ou de soufre et de nitrate d'argent détone par le choc.

Lorsqu'on introduit un bâton de phosphore dans une dissolution de nitrate d'argent très étendue, le phosphore se recouvre bientôt d'une couche d'argent métallique, puis il se dissout en laissant une croûte creuse d'argent. Le charbon peut aussi réduire l'azotate d'argent dissous lorsqu'on le fait bouillir avec ce sel, ou qu'on expose à la lumière solaire une dissolution de nitrate d'argent contenant un peu de charbon pulvérisé.

D'après Senderens, le soufre transforme le nitrate d'argent dissous en sulfure d'argent, acide sulfurique et acide azotique. La réaction n'est complète à 100 degrés que pour des dissolutions très étendues; à froid, elle est d'une extrême lenteur.

Le sélénium donne beaucoup plus rapidement du séléniure, de l'acide sélénieux et de l'acide azotique. Le tellure donne la même réaction.

L'arsenic fournit à froid de l'argent métallique et de l'acide arsénieux. Le phosphore rouge agit comme le phosphore blanc.

Le nitrate d'argent dissous est précipité par un grand nombre de métaux,

(1) *Ann. chim. phys.* (3), t. XXVIII, p. 241.
(2) Weltzien, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XV, p. 43, et *Ann. chim. phys.* (3), t. XLII, p. 373.

conformément aux principes de thermochimie. Tous les métaux dont l'oxydation et l'union à l'état d'oxyde avec l'acide azotique dissous dégagent plus de chaleur que l'oxydation et la neutralisation de l'argent se substituent à ce métal. De ce nombre sont le zinc, le fer, le plomb, le cuivre, le cadmium, l'étain, l'antimoine, l'aluminium.

Cependant Senderens (1) a fait remarquer que ces substitutions ne s'effectuent pas toujours à équivalents égaux, à cause des réactions secondaires. Ainsi, avec une dissolution contenant 20 grammes d'azotate d'argent par litre, l'acide azotique est réduit par le plomb en même temps que l'oxyde d'argent, et il se forme de l'azotite de plomb et de l'argent métallique. Pour 1 équivalent d'argent précipité, il se dissout 3 équivalents de plomb, 4 équivalents de zinc (avec dégagement de protoxyde d'azote), 2 équivalents d'aluminium (avec dégagement du bioxyde d'azote). Ces expériences de substitutions ne peuvent donc pas servir à la détermination des équivalents. Cependant un barreau de cuivre placé dans une dissolution d'azotate d'argent laisse déposer exactement 108 grammes d'argent pour $31^{gr},75$ de cuivre dissous.

Ces mêmes réactions secondaires se produisent lorsqu'on électrolyse les dissolutions d'azotate d'argent et lorsqu'on cherche à vérifier les lois de Faraday ou à déterminer les équivalents au moyen de ces lois. Nous avons déjà signalé une de ces réactions en parlant du trioxyde d'argent.

La composition de l'azotate d'argent a été déterminée par Stas, qui a trouvé 63,50 pour 100 d'argent.

Analyses.

	Calculé.	Trouvé. Penny.	Gmelin.	Marignac.
Ag	63,50	63,516	63,42	63,514
AzO^6	36,50			
	100,00			

Données thermiques. — Les données thermiques suivantes relatives à l'azotate d'argent sont empruntées aux tableaux de thermochimie publiés dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes :*

1° Chaleur de formation à partir des éléments :

$$\text{Ag sol.} + O^6\text{gaz} + \text{Az gaz} + \text{H gaz} = \text{AgO,AzO}^5\text{sol.} = +\ 28^{Cal},7;$$

2° Chaleur de formation à partir de l'acide et de la base anhydre :

$$\text{AzO}^5\text{sol.} + \text{AgO sol.} = \text{AgO,AzO}^5\text{sol.} = +\ 19^{Cal},2;$$

3° Chaleur de formation à partir de l'acide monohydraté liquide et de la base anhydre solide :

$$\text{AzO}^6\text{H liq.} + \text{AgO sol.} = \text{AgO,AzO}^5\text{ sol.} + \text{HO sol.} = +\ 18^{Cal}0;$$

(1) *C. R.*, t. CIV, p. 175 et 504.

4° Chaleur de neutralisation de l'acide et de la base dissous ou précipitée :

$$AzO^6H \text{ diss. } (1^{éq} + 2^l) + AgO \text{ précipité} = AgO,AzO^5 \text{ diss.} = + 5^{Cal},2;$$

5° Chaleur de dissolution dans 200 H^2O^2, à 15 degrés :

— 5,7, d'après Berthelot }
— 5,4, d'après Thomsen } pour 1 éq. = 170 grammes.

COMBINAISONS AMMONIACALES DE L'AZOTATE D'ARGENT.

L'azotate d'argent s'unit à l'ammoniaque en trois proportions différentes. Les composés obtenus ont les formules suivantes :

AgO,AzO^5,AzH^3, $AgO,AzO^5,2\,AzH^3$, $AgO,AzO^5,3\,AzH^3$.

1° *Azotate d'argent monoammoniacal*, AgO,AzO^5AzH^3.

Il a été décrit récemment par Reychler (1). D'après ce savant, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution acide d'azotate d'argent, la liqueur reste toujours limpide ; mais si la solution est neutre, les premières gouttes d'ammoniaque occasionnent un faible précipité blanc qui brunit rapidement ; le précipité ne renferme jamais qu'environ les 6,7 pour 100 de l'argent total, même lorsqu'on a ajoulé 1 molécule d'ammoniaque pour 1 molécule d'azotate d'argent. La liqueur filtrée ne perd pas d'ammoniaque par la concentration, et laisse déposer seulement un peu d'un dépôt brun et un miroir métallique. La solution concentrée fortement, jusqu'à une densité de 3 environ, se prend par le refroidissement en un magma d'aiguilles incolores qu'on peut laver à l'alcool et à l'éther, puis sécher à basse température. Ces cristaux sont décomposés par l'eau; ils sont solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther qui les sépare de leur solution alcoolique. C'est l'azotate d'argènt monoammoniacal : AgO,AzO^5,AzH^3.

Reychler avait d'abord considéré ce composé comme l'azotate d'argent ammonium AzH^3AgO,AzO^5. En effet, lorsqu'on soumet à la dialyse une dissolution un peu concentrée de cet azotate, il se forme à la surface extérieure de la membrane des aiguilles blanches qui, lavées à l'alcool et à l'éther, renferment 77 pour 100 d'argent, tandis que la formule de l'hydrate d'oxyde d'argent ammonium, AzH^3AgO,HO, exige 76,06 pour 100 d'argent.

Cependant, l'action de l'iodure d'éthyle sur ce composé a montré depuis (2) que l'azotate obtenu n'est pas l'azotate d'argent ammonium. En effet, un pareil

(1) *Berichte*, t. XVI, p. 990, et *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 427.
(2) *Berichte*, t. XVI, p. 2420, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 451.

sel devrait donner avec l'iodure d'éthyle de l'iodure d'argent et de l'azotate d'éthylamine, tandis que la réaction correspond à l'équation :

$$2\,(AgO,AzO^5,AzH^3) + C^4H^5I = AgI + C^4H^5AzO^6 + AgO,AzO^5,\ 2\,AzH^3,$$

et fournit de l'azotate d'éthyle et de l'azotate d'argent diammoniacal.

Analyse.

	Calculé pour AgO,AzO^5,AzH^3.	Trouvé.
Ag..............	57,75	57,63
AzO^6..............	33,15	33,10
AzH^3..............	9,10	9,15
	100,00	99,88

2° *Azotate d'argent diammoniacal*, $AgO,AzO^5,2AzH^3$.

Ce composé a été étudié par Kane (1), Mitscherlich, Marignac (2) et Reychler.

On l'obtient en sursaturant par l'ammoniaque caustique et chaude une dissolution concentrée d'azotate d'argent, et abandonnant la liqueur soit au refroidissement, soit à l'évaporation dans l'obscurité. Il se dépose des cristaux allongés, très nets, transparents qui dérivent d'un prisme orthorhombique de 105°,46'. Ce sel est très soluble dans l'eau. Il est inaltérable à l'air dans l'obscurité, mais à la lumière il noircit et dégage de l'ammoniaque.

Il ne se modifie pas à 100 degrés, mais, à une température un peu supérieure, il fond et les parois de verre du ballon se tapissent d'une pellicule miroitante d'argent, tandis qu'il se dégage de l'ammoniaque et de l'azote. Il reste un résidu d'azotate d'ammoniaque. D'après Kane, la décomposition qui se produit peut être représentée par l'équation :

$$3\,(AgO,AzO^5,\ 2\,AzH^3) = 3\,Ag + 2\,AzH^3 + Az + 3\,(AzH^4O,AzO^5).$$

L'eau oxygénée fournit avec ce composé les deux réactions suivantes (3) :

$$AgO,AzO^5,\ 2\,AzH^3 + HO^2 = AzH^4O,AzO^5 + 2\,AzH^3 + AgO^2$$
$$\text{et } AgO^2 + H^2O^4 = Ag + H^2O^2 + O^4.$$

D'après Reychler, l'azotate d'argent diammoniacal n'est pas décomposé par l'iodure d'éthyle en excès à froid.

A chaud, il se forme de l'iodure d'argent et un dégagement d'ammoniaque.

(1) *Ann. chim. phys.*, t. LXXII, p. 282.
(2) *Ann. mines* (5), t. XII, p. 24.
(3) Weltzien, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. 138, p. 129.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,AzO^5,2AzH^3$.	Trouvé.		
	—	Mitscherlich.	Kane.	Marignac.
AzH^3.......	16,67	18,00	»	»
AgO........	56,86	55,00	56,35	56,76
AzO^5.......	26,47	26,40	»	»
	100,00	99,40		

3° *Azotate d'argent triammoniacal*, $AgO,AzO^5,3AzH^3$.

L'azotate d'argent bien desséché absorbe le gaz ammoniac sec en dégageant beaucoup de chaleur et en donnant naissance à une matière blanche dont la formule est : $3AzH^3,AgO,AzO^5$. Ce composé est soluble dans l'eau; il se décompose lorsqu'on le chauffe en dégageant de l'ammoniac. H. Rose (1) a trouvé dans ses expériences que 100 parties d'azotate d'argent absorbent 29,55 parties de gaz ammoniac; la formule de l'azotate triammoniacal correspond à une absorption de 30,00 pour 100.

COMBINAISONS DE L'AZOTATE D'ARGENT AVEC D'AUTRES AZOTATES MÉTALLIQUES.

Ces combinaisons ont été surtout étudiées par H. Rose (2) et par Ditte (3). Les mieux connues sont celles formées par l'azotate d'argent avec les azotates des métaux alcalins (potassium, rubidium, ammonium).

1° *Azotate double d'argent et de potassium*, $AgO,AzO^5+3(KO,AzO^5)$.

Ce sel double se forme, d'après H. Rose, par évaporation d'une dissolution d'azotate d'argent contenant un excès d'azotate de potasse. Le sel double conserve la forme de l'azotate de potasse qui est un prisme orthorhombique.

Analyse.

	(Calculé pour $AgO,AzO^5+3(KO,AzO^5)$.	Trouvé.
AgO,AzO^5.........	35,83	34,85
KO,AzO^5.........	64,17	65,07
	100,00	99,92

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XX, p. 153.
(2) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. CVI, p. 320.
(3) *Ann. chim. phys.* (6), t. VIII, p. 419.

2° *Azotate double d'argenl et de potassium*, $AgO,AzO^5 + KO,AzO^5$.

D'après Ditte (1), lorsqu'on évapore lentement un mélange de nitrate d'argent et de nitrate de potasse dans lequel ce dernier prédomine, comme il est beaucoup moins soluble à froid que le sel d'argent, il se dépose d'abord seul et pur sous sa forme ordinaire des prismes orthorhombiques groupés entre eux de manière à présenter l'aspect de prismes hexagonaux réguliers. Mais quand la liqueur mère contient environ 3 équivalents d'azotate d'argent pour 1 équivalent de salpêtre, les cristaux produits changent d'aspect. Ils dérivent encore d'un prisme orthorhombique, mais celui-ci présente des modifications nombreuses et très nettes; les cristaux volumineux, transparents, offrent souvent l'aspect de tables épaisses, à cause du développement exagéré des deux facettes parallèles entre elles; ils sont constitués par une combinaison à équivalents égaux des deux sels constituants. Ce sel double se forme toujours dès que la solution contient assez de nitrate d'argent pour que les deux azotates cristallisent en même temps. L'eau décompose ce nitrate double, en lui enlevant du nitrate d'argent, de telle sorte que sa formation n'est possible à la température ordinaire que dans une solution renfermant au moins 3 équivalents de sel d'argent pour 1 équivalent de nitrate alcalin.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,AzO^5 + KO,AzO^5$.	Trouvé.
AgO,AzO^5	62,71	61,74
KO,AzO^5	37,29	38,26
	100,00	100,00

3° *Azotate double d'argent et de rubidium*, $AgO,AzO + RbO,AzO^5$.

L'azotate de rubidium cristallise, comme celui de potasse, en prismes orthorhombiques anhydres: il se comporte tout à fait comme lui en présence du nitrate d'argent.

L'évaporation des liqueurs contenant un excès de ce dernier donne de beaux cristaux transparents, semblables aux précédents. On a encore une combinaison à équivalents égaux des deux nitrates.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,AzO^5 + RbO,AzO^5$.	Trouvé.
AgO,AzO^5	53,54	52,94
RbO,AzO^5	46,46	47,06
	100,00	100,00

(1) *Ann. chim. phys.* (6), t. VIII, p. 418.

4° *Azotate double d'argent et d'ammonium*, $AgO,AzO^5 + AzH^4O,AzO^5$.

L'azotate d'ammoniaque est encore un sel anhydre dont les cristaux cannelés ressemblent beaucoup aux cristaux de salpêtre, et dérivent comme eux d'un prisme orthorhombique. Il donne également une combinaison avec le nitrate d'argent. Quand on évapore un mélange de ces deux sels, le nitrate d'argent, s'il domine, cristallise d'abord seul; puis, le nitrate ammoniacal se concentrant dans les eaux mères, à mesure que celui d'argent se sépare, on obtient bientôt des cristaux de l'azotate double; ils se produisent avec une facilité extrême dans une dissolution renfermant poids égaux des deux nitrates. Les cristaux transparents, brillants, volumineux, sont encore en tables épaisses dérivant d'un prisme orthorhombique. Ils sont formés par une combinaison à équivalents égaux d'azotate d'argent et d'azotate d'ammoniaque.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,AzO^5 + AzH^4O,AzO^5$.	Trouvé.
AgO,AzO^5	68,00	68,00
AzH^4O,AzO^5	32,00	32,00
	100,00	100,00

5° *Azotate d'argent et azotate de soude.*

Les deux sels ne paraissent pas former de combinaison définie. H. Rose (1) a montré qu'une dissolution d'azotate de soude mélangée avec un excès de nitrate d'argent abandonne d'abord des tables de ce ternier sel qui prend sa forme ordinaire de lames striées dérivées d'un prisme orthorhombique, puis des cristaux isomorphes avec ceux du nitrate de soude, c'est-à-dire rhomboédriques, qui renferment de 2 équivalents à 4 éq,2 de nitrate de soude pour 1 équivalent de sel d'argent. Mais la composition de ces cristaux varie avec celle de la liqueur mère, et on n'obtient pas de combinaison définie. Les deux sels cristallisent aussi en proportions quelconques, sans se combiner, et le nitrate de soude impose sa forme au nitrate d'argent.

Ces faits prouvent le dimorphisme du nitrate d'argent; cependant on n'a pu réussir à préparer ce sel pur sous la forme rhomboédrique.

Ces phénomènes ont été vérifiés et étudiés de nouveau par Ditte.

6° *Azotate d'argent et azotate de lithine.*

Ces deux sels ne forment pas non plus de combinaison définie.

Les mélanges dissous donnent au-dessous de 10 degrés des lames ortho-

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. CII, p. 436.

rhombiques de nitrate d'argent et des aiguilles d'azotate de lithine hydraté $LiO,AzO^5,5HO$.

Au-dessus de 10 degrés, l'azotate de lithine se comporte comme l'azotate de soude. Il se dépose à l'état de cristaux anhydres rhomboédriques, en entraînant des proportions variables de nitrate d'argent auquel il impose de la même manière sa forme rhomboédrique.

Ces faits paraissent établir une distinction très nette dans la classe des métaux alcalins, le sodium et le lithium ne se comportant pas de la même manière que le potassium, l'ammonium, le rubidium, et probablement le cœsium.

7° *Azotate double d'argent et de mercure,* $AzO,AzO^5 + HgO,AzO^5$.

Berzélius (1) a décrit un sel double de cette formule, qui cristallise en prismes et qui se dissout facilement dans l'eau sans décomposition.

COMBINAISONS DE L'AZOTATE D'ARGENT AVEC LES BROMURES, CHLORURES, IODURES ET CYANURES MÉTALLIQUES.

On connaît plusieurs combinaisons de ce genre. Les mieux étudiées sont celles formées par les chlorure, bromure, iodure et cyanure d'argent unis à l'azotate d'argent.

1° *Azotate et chlorure d'argent.*

Le chlorure d'argent est peu soluble dans une dissolution concentrée d'azotate d'argent et se dépose généralement par refroidissement à l'état de chlorure d'argent pur. Cependant Reichert (2) a décrit un sel double à équivalents égaux, cristallisant en prismes et décomposable par l'eau. Ce sel a pour formule $AgCl + AgO,AzO^5$.

Analyse.

	Calculé pour $AgCl + AgO,AzO^5$.	Trouvé.
AgCl............	45,97	45,76
AgO............	36,94	37,00
AzO^5............	17,09	»
	100,00	

Risse (3) a analysé des cristaux contenant 4,67 de AgCl, ce qui correspond à :

$$AgCl + 18(AgO,AzO^5).$$

(1) *Traité de chimie*, t. IV, p. 277 (1847).
(2) *J. f. prakt. Chem.*, t. XCII, p. 237.
(3) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 43.

2° *Azotate d'argent et bromure d'argent.*

En chauffant à 182 degrés un mélange de nitrate d'argent et de bromure à équivalents égaux, avec un peu d'eau, le mélange donne par refroidissement une masse cristalline formée par une combinaison. Riche l'avait obtenue le premier, mais la composition de ses cristaux était un peu variable. D'autres chimistes avaient annoncé que ce sel double n'existait pas. Depuis, Risse l'a préparé plus pur. Sa formule est : $AgBr + AgO,AzO^5$.

L'eau et l'alcool le décomposent.

Analyse.

	Calculé pour $AgBr + AgO,AzO^5$.	Trouvé. Riche.	Trouvé. Risse.
AgBr.......	52,52	De 47,76 à 50,06	51,98
AgO,AzO^5...	47,48		47,80
	100,00		99,78

3° *Azotate d'argent et iodure d'argent.*

Une dissolution concentrée d'azotate d'argent neutre dissout une quantité notable d'iodure d'argent; 100 parties en poids de cette dissolution saturée à 11 dégrés dissolvent à froid 2,3 parties et à l'ébullition 12,2 parties d'iodure d'argent.

Lorsqu'on chauffe une dissolution moyennement concentrée d'azotate d'argent avec de l'iodure d'argent et un excès d'acide azotique, il se sépare un liquide huileux jaune qui se solidifie par refroidissement en une masse cristalline. En faisant bouillir longtemps ce produit avec l'azotate d'argent acide, on obtient des cristaux qui ont pour formule $AgI + AgO,AzO^5$.

Ils fondent à 94 degrés [Kremer (1), Sturenberg (2)].

Si l'on dissout de l'iodure d'argent dans une dissolution saturée d'azotate d'argent à l'ébullition, on obtient par refroidissement des aiguilles cristallines d'un éclat perlé dont la formule est : $AgI + 2(AgO,AzO^5)$ (3).

Analyses.

	Calculé pour $AgI + AgO,AzO^5$.		Trouvé. Sturenberg.	Trouvé. Kremer.
AgI........	58,02		58,07	58,10
AgO.......	28,64	41,98	28,35	42,20
AzO^5.......	13,34		13,25	
	100,00		99,67	100,30

(1) *J. f. pr. Chem.*, t. LXXI, p. 54.
(2) *Arch. pharm.* (2), t. CXLIII, p. 112.
(3) Weltzien, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XCV, p. 127; Riche, *Journ. pharm.* (3), t. XXXIII, p. 343; Risse, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 39.

	Calculé pour $AgI + 2(AgO,AzO^5)$.	Trouvé.			
		Weltzien.	Riche.	Risse.	
	—	—	—	I.	II.
AgI	40,87	40,20	40,13	41,09	40,24
AgO,AzO^5 ...	59,13	58,65	59,30	59,53	59,07
	100,00	98,85	99,43	100,62	99,31

En outre, Sturenberg a décrit deux combinaisons triples d'iodure d'argent, d'azotate d'argent et d'azotate de plomb. On les obtient en dissolvant dans des conditions un peu différentes de l'iodure de plomb dans des dissolutions d'azotate d'argent. Leurs formules sont :

$$AgO,AzO^5 + PbO,AzO^5 + AgI \text{ et } 4(AgO,AzO^5) + PbO,AzO^5 + 2AgI.$$

4° *Azotate d'argent et cyanure d'argent.*

Berzélius (1) a signalé une combinaison d'azotate et de cyanure d'argent dont la formule est : $AgO,AzO^5 + 2AgCg$.

On l'obtient en dissolvant du cyanure d'argent récemment précipité dans une dissolution bouillante et concentrée d'azotate d'argent. En laissant refroidir lentement la liqueur, le sel cristallise en fines et brillantes aiguilles. L'eau le décompose en dissolvant le nitrate et laissant le cyanure. Il détòne avec violence lorsqu'on le chauffe en laissant un résidu d'argent qui retient un peu de cyanogène.

5° *Azotate d'argent et cyanure de mercure.*

Woehler a décrit ce sel double auquel il attribue la formule $AgO, AzO^5 + Hg^2Cy^2 + 4HO$. Berzélius l'écrit $AgO,AzO^5 + Hg^2Cy^2 + 8HO$. Il a été également étudié par Bloxam (2) qui lui a trouvé la même composition que Wœlher.

On l'obtient en mélangeant des dissolutions chaudes des deux sels et laissant refroidir la liqueur. On peut encore mélanger des dissolutions neutres de cyanure de mercure et d'azotate d'argent, et y dissoudre rapidement à chaud du cyanure d'argent; le sel double se dépose par refroidissement. On peut aussi dissoudre du cyanure d'argent dans du nitrate mercurique et évaporer la dissolution.

Les cristaux sont transparents, d'un éclat nacré. Ils sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids.

A 100 degrés, ils perdent 7, 8 pour 100 d'eau de cristallisation, et deviennent d'un blanc laiteux. A une température plus élevée, ils entrent en fusion, et brûlent ensuite avec une flamme pourpre.

(1) *Traité de chimie*, t. IV, p. 278 (1847).
(2) *Chem. news.*, t. XLVIII, p. 161, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 636.

6° *Azotate d'argent et cyanure de cuivre.*

D'après Berzélius, ce sel double prend naissance lorsqu'on verse du nitrate d'argent sur du cyanure de cuivre encore humide. Ce composé est noir, insoluble dans l'eau. Chauffé, il détone, en produisant une flamme verte.

COMBINAISONS DE L'AZOTATE D'ARGENT AVEC LES SULFURE, ARSÉNIURE, PHOSPHURE, ANTIMONIURE D'ARGENT.

Ces combinaisons ont été signalées récemment par Poleck et Thümmel (1).

Lorsqu'on traite une dissolution concentrée d'azotate d'argent (eau et azotate à poids égaux) par un courant d'hydrogène sulfuré, tant que ce gaz est absorbé en totalité, il se forme un précipité verdâtre. Ce corps lavé à l'acide nitrique étendu (1 partie d'acide de densité 1,18 et 2 parties d'eau) et séché à l'air, prend la forme d'une poudre foncée amorphe dont la composition est AgO,AzO^5+2AgS.

L'eau le décompose en azotate d'argent qui se dissout et sulfure d'argent insoluble.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène arsénié dans une dissolution refroidie à 0 degré de 1 partie de nitrate d'argent dans 2 parties d'eau, il se forme un dépôt de cristaux jaunes très instables qui paraissent avoir pour composition AgO,AzO^5+Ag^3As. Ce corps se détruit lorsqu'on essaie de le dessécher ; l'eau froide le décompose en argent métallique et acides nitrique et arsénieux.

Un mélange d'hydrogène phosphoré et d'acide carbonique donne, dans une solution concentrée et refroidie à 0 degré de nitrate d'argent, une coloration d'abord jaune, puis verte, et enfin noire. Si l'on arrête l'opération lorsque la couleur passe au vert, et si alors on étend le liquide de 20 à 25 volumes d'eau, il se précipite un mélange d'argent métallique et de phosphure d'argent, et il reste en dissolution un mélange d'acides nitrique, phosphoreux et phosphorique. Poleck et Thümmel croient pouvoir conclure de ces faits qu'il s'est formé un produit instable de composition AgO,AzO^5+Ag^3Ph, que l'eau aurait décomposé.

Lorsqu'on traite une dissolution saturée de nitrate d'argent (1 partie d'azote pour 0,7 parties d'eau) par un courant d'hydrogène antimonié, obtenu par l'action de l'amalgame de sodium à 2 pour 100 sur l'antimoine réduit du chlorure en présence de l'eau, le liquide prend une coloration jaune, puis verte, par suite de la formation d'un composé instable, qui n'a pas été isolé, qu'un excès d'eau décompose en argent métallique et acides nitrique et antimonieux, et qui aurait pour formule AgO,AzO^5+Ag^3Sb.

L'existence et la véritable constitution de ces composés sont encore un peu douteuses, et leur étude demande de nouvelles recherches.

(1) *Arch. pharm.* (3), t. XXII, p. 1, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 616.

HYPOPHOSPHITE ET PHOSPHITE D'ARGENT.

Ces deux combinaisons n'ont pas été l'objet de recherches spéciales.
L'acide phosphoreux réduit l'oxyde d'argent, surtout à chaud.

HYPOPHOSPHATE D'ARGENT, Ag^2O^2,PhO^4.

Philipp (1) a préparé ce composé en chauffant du phosphore avec de l'azotate d'argent, en présence d'acide azotique.

Voici comment il convient d'opérer :

On chauffe au bain-marie dans un grand ballon une solution de 6 grammes d'azotate d'argent dans 100 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'acide azotique (de 1,2 de densité), puis l'on y ajoute 8 à 9 grammes de phosphore. Ce corps se dissout rapidement, avec effervescence. Dès que la réaction est calmée, on laisse refroidir la solution qu'on sépare du phosphore en excès. Il se dépose des cristaux d'hypophosphate d'argent qu'on purifie par cristallisation dans l'acide azotique chaud. Le sel se dépose alors en petits cristaux dont la formule est : Ag^2O^2,PhO^4.

Lorsqu'on le chauffe, l'hypophosphate d'argent se transforme subitement, avec incandescence, en une masse blanche frittée ou fondue. Dans cette décomposition, qui a lieu sans perte de poids, le sel se dédouble en argent et métaphosphate d'argent :

$$Ag^2O^2,PhO^4 = Ag + 2(AgO,PhO^5).$$

PHOSPHATES D'ARGENT.

On connaît un assez grand nombre de phosphates d'argent dont la constitution s'explique aisément si l'on se rapporte à la théorie générale des trois acides phosphoriques.

On distingue, en effet, les acides :

Orthophosphorique ou phosphorique ordinaire, $PhO^5,3HO$;

Pyrophosphorique, $PhO^5,2HO$;

Et métaphosphorique, PhO^5,HO.

Dans chacun de ces trois acides, on peut remplacer l'hydrogène par un métal soit en totalité, soit partiellement, et obtenir, avec l'argent, par exemple les six combinaisons suivantes :

3 sels de l'acide orthophosphorique :

$3AgO,PhO^5$ $\quad$ $2AgO,HO,PhO^5$ $\quad$ $AgO,2HO,PhO^5$;

(1) *Berichte*, t. XVI, p. 749, et *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 372.

2 sels de l'acide pyrophosphoriqne :

$$2AgO,PhO^5 \qquad AgO,HO,PhO^5;$$

1 sel de l'acide métaphosphorique :

$$AgO,PhO^5.$$

Outre ces six combinaisons que l'on obtient avec tous les métaux, on a découvert quelques autres sels d'argent qui contiennent soit un excès d'acide, soit un excès de base, soit un excès d'eau. Il existe aussi plusieurs métaphosphates.

1° *Orthophosphate basique d'argent*, $3AgO,PhO^5$.

Ce composé prend naissance lorsqu'on ajoute à 3 équivalents d'azotate d'argent dissous 1 équivalent d'un des trois orthophosphates de soude $3NaO,PhO^5$, $2NaO,HO,PhO^5$ ou $NaO,2HO,PhO^5$. Dans tous les cas, il se précipite un sel d'argent jaune, qui est le phosphate d'argent tribasique $3AgO,PhO^5$.

Les réactions sont alors représentées de la manière suivante :

$$3NaO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = 3AgO,PhO^5 + 3(NaO,AzO^5)$$
$$2NaO,HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = 3AgO,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + 2(AzO^5,HO)$$
$$NaO,2HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = 3AgO,PhO^5 + NaO,AzO^5 + 2(AzO^5,HO).$$

Dans le premier cas, le mélange d'une liqueur alcaline ($3NaO,PhO^5$) avec la dissolution neutre d'azotate d'argent donne une liqueur neutre ; dans les deux autres, le mélange d'une dissolution faiblement alcaline ($2NaO,HO,PhO^5$) ou légèrement acide ($NaO,2HO,PhO^5$) avec l'azotate d'argent neutre fournit une liqueur fortement acide, l'acide azotique étant partiellement mis en liberté.

Les mêmes réactions pourraient être répétées avec les orthophosphates de potassium ou d'ammonium.

L'orthophosphate d'argent est une poudre jaune-citron, qui brunit un peu par la chaleur et noircit à la lumière. Il fond au rouge.

Sa densité est 7,321 à + 7°,5.

Les cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux modifiés par les faces de l'icositétraèdre a^2.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque qui l'abandonne ensuite par évaporation en petits grains cristallins. L'acide acétique le dissout aussi et laisse déposer des cristaux jaunes.

Analyse.

	Calculé pour $3AgO,PhO^5$.	Trouvé. Berzelius.	Trouvé. Stromeyer.
AgO	82,98	82,975	83,45
PhO^5	17,02	17,025	16,55
	100,00	100,000	100,00

2° *Orthophosphate neutre d'argent*, $2AgO,HO,PhO^5$.

On peut obtenir ce composé en mélangeant du nitrate d'argent avec un excès d'acide phosphorique ordinaire, et évaporant (1).

On peut aussi dissoudre le phosphate tribasique précédent dans l'acide phosphorique chaud et concentré (2), et faire évaporer la dissolution. En ajoutant alors de l'éther à la masse, il se sépare de beaux cristaux feuilletés et incolores qui se décomposent partiellement par l'action de l'eau et laissent du phosphate tribasique jaune et insoluble. Il est inaltérable à l'air.

D'après Joly (3), lorsque l'on dissout le phosphate jaune tribasique dans l'acide phosphorique ordinaire dissous, à chaud, le précipité qui se forme par refroidissement est toujours du phosphate tribasique lorsque l'acide est à moins de 38 pour 100. S'il est plus concentré (environ 40 pour 100), on a des cristaux incolores d'orthophosphate neutre $2AgO,HO,PhO^5$, qui dérivent d'un prisme hexagonal régulier avec hémiédrie à faces inclinées. Ces cristaux perdent leur eau de constitution à 110-150 degrés et donnent une poudre jaune de pyrophosphate $2AgO,PhO^5$. L'eau et l'alcool les décomposent; ils se transforment immédiatement en phosphate tribasique jaune et acide phosphorique; l'éther ne les altère pas.

Lorsqu'on augmente la quantité d'acide phosphorique de la dissolution, en dépassant de beaucoup 40 pour 100, on n'obtient plus de cristaux par évaporation, mais des matières sirupeuses qui retiennent seulement un peu de cristaux qu'il est difficile de séparer et dont on ne peut pas déterminer la composition avec certitude.

Analyse.

	Calculé pour $2AgO,HO,PHO^5$.	Trouvé.
AgO............	74,36	73,45
HO.............	2,88	3,03
PhO^5...........	22,76	»
	100,00	

3° *Orthophosphate acide d'argent*, $AgO,2HO,PhO^5$.

En préparant le composé précédent par dissolution du phosphate tribasique dans l'acide phosphorique concentré, Hurtzig et Geuther (4) avaient obtenu, en 1859, de petits cristaux blancs dont la composition ne correspond pas tout à fait à celle du phosphate $2AgO,HO,PhO^5$. Joly pense que ces cristaux sont un

(1) Berzelius, *Traité de chimie* (1847), t. IV, p. 280.
(2) Schwarzenberg, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 162.
(3) *C. R.*, t. CIII, p. 1071.
(4) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 160.

mélange du sel diargentique et du sel monoargentique. Nous donnons les résultats de l'analyse de ces cristaux :

	Calculé pour $2AgO,HO,PhO^5$.	Calculé pour $AgO,2HO,PhO^5$.	Trouvé.
	—	—	—
AgO	74,36	56,58	67,18
HO	2,88	8,78	2,59
PhO^5	22,76	34,64	»
	100,00	100,00	

Il nous paraît plus naturel d'admettre que les cristaux d'Hurtzig et Geuther n'étaient que du phosphate diargentique avec un peu d'acide phosphorique retenu. La formule $2AgO,HO,PhO^5 + 1/2\,PhO^5$ convient très exactement à leur analyse. Peut-être est-ce une combinaison de ce sel avec un excès d'acide phosphorique. Mais dans tous les cas le résultat du dosage de l'eau (2,59) ne permet pas de supposer que les cristaux contenaient une quantité notable de phosphate monoargentique.

Cependant Joly dit avoir obtenu, en se plaçant dans les mêmes conditions que Hurtzig et Geuther, des cristaux dont la composition était peu différente de celle du phosphate monoargentique.

Enfin, le même savant a annoncé plus récemment (1) qu'il avait obtenu l'orthophosphate acide d'argent $AgO,2HO,PhO^5$.

4° *Pyrophosphate d'argent*, $2AgO,PhO^5$.

C'est un corps blanc pulvérulent qu'on obtient en précipitant 2 équivalents d'azotate d'argent dissous par 1 équivalent d'un pyrophosphate alcalin. La réaction est alors représentée par une des deux équations suivantes :

$$2NaO,PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = 2AgO,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5)$$

$$NaO,HO,PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = 2AgO,PhO^5 + NaO,AzO^5 + AzO^5,HO.$$

Dans le second cas, 1 équivalent d'acide azotique est mis en liberté, et la liqueur devient fortement acide.

La densité de ce composé est de 5,306 à + 7°,5. Il devient rougeâtre à la lumière.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, un peu soluble dans un grand excès de pyrophosphate de soude, soluble dans l'acide nitrique froid et l'ammoniaque.

L'eau ne le décompose pas, même à l'ébullition, mais, en présence des acides forts, il se transforme en phosphate ordinaire tribasique. Il fond en un liquide jaune qui devient blanc par le refroidissement.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 417.

Analyse.

	Calculé pour Ag^2O^2,PhO^5.	Trouvé. Berzelius.	Stromeyer.	Schwarzenberg.	Hurtzig et Geuther. I.	II.
Ago....	76,57	76,35	75,39	76,23	75,25	76,03
PhO^5...	23,43	23,65	24,61	»	24,74	23,87
	100,00	100,00	100,00		99,99	99,90

5° *Pyrophosphate d'argent*, AgO,HO,PhO^5.

Hurtzig et Geuther ont préparé ce composé en dissolvant le précédent dans l'acide orthophosphorique. En ajoutant de l'éther à la dissolution, on sépare des cristaux de ce corps.

Analyse.

	Calculé pour AgO,HO,PhO^5.	Trouvé.
AgO.............	59,18	60,34
HO.............	4,59	4,14
PhO^5............	36,23	34,45
	100,00	98,93

6° *Combinaison de pyrophosphate* AgO,HO,PhO^5 *et d'acide métaphosphorique.*

Sa composition correspond à la formule $(AgO,HO,PhO^5)^4 + PhO^5,HO$. Hurtzig et Geuther l'ont retirée de la dissolution éthérée.

	Calculé pour la formule $4(AgO,HO,PhO^5) + PhO^5,HO$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
AgO....	53,71	53,04	55,35	»	53,24
HO.....	5,20	4,63	5,55	5,48	»
PhO^5...	41,09	40,79	»	»	40,60
	100,00	98,46			

7° *Métaphosphate d'argent basique.*

Ce composé a été décrit par Fleitmann et Henneberg (1). Sa formule est 6AgO,5PhO^5.

Analyse.

	Calculé pour 6AgO, 5PhO^5.	Trouvé.
AgO............	66,22	65,84
PhO^5...........	33,78	»
	100,00	

(1) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 330.

8° *Pyrométaphosphate d'argent*, $3AgO,2PhO^5$.

Ce sel, que Berzelius (1) a désigné sous le nom de sesquiphosphate d'argent, s'obtient au moyen d'un des métaphosphates que l'on appelle l'hexamétaphosphate $6AgO, 6PhO^5$. On réduit ce sel en poudre fine et on le délaye dans de l'eau froide que l'on chauffe peu à peu, en agitant continuellement, jusqu'à la température de l'ébullition. Le sesquiphosphate se prend alors en une masse térébenthineuse. Lorsqu'on le sépare de l'eau mère, et qu'on le chauffe, il commence par devenir moins mou, puis il fond en une masse claire. Fleitmann et Henneberg (2) ont décrit un phosphate qui paraît avoir la même composition. On peut le considérer comme une combinaison de métaphosphate et de pyrophosphate AgO,PhO^5+2AgO,PhO^5.

Analyse.

		Trouvé.		
		Berzelius.	Fleitmann et Henneberg.	
	Calculé pour $3AgO,PhO^5$.	—	I.	II.
AgO....	71,02	69,58	72,64	70,88
PhO^5...	28,98	30,42	»	»
	100,00	100,00		

9° *Métaphosphate d'argent.*

On sait que l'acide métaphosphorique PhO^5,HO peut exister sous cinq états différents, qui se distinguent par la nature des sels auxquels il donne naissance. Ces acides sont :

L'acide monométaphosphorique......	PhO^5,HO.
— dimétaphosphorique.........	$2(PhO^5,HO)$.
— trimétaphosphorique.........	$3(PhO^5,HO)$.
— tétramétaphosphorique.......	$4(PhO^5,HO)$.
— hexamétaphosphorique.......	$6(PhO^5,HO)$.

On connaît l'hexamétaphosphate $6AgO,6PhO^5$, le trimétaphosphate $3AgO, 3PhO^5$ et le dimétaphosphate d'argent $2AgO,2PhO^5$. En outre, on a décrit un trimétaphosphate hydraté $3AgO,3PhO^5,2HO$.

a. Hexamétaphosphate d'argent, $6AgO,6PhO^5$. — Il a été décrit par Berzelius (3). On l'obtient en dissolvant dans l'eau à zéro de l'acide métaphosphorique récemment calciné, et précipitant la liqueur au moyen d'une dissolution d'azotate d'argent. C'est un sel blanc, floconneux, pulvérulent, qui perd peu à peu son acide pendant le lavage. Il est tellement fusible qu'il suffit

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XIX, p. 333.
(2) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 330.
(3) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XIX, p. 332.

d'une température de 100 degrés pour le ramollir et l'agglutiner. Un peu au-dessus de 100 degrés, il fond en une masse claire et transparente qui devient vitreuse et se fendille par refroidissement.

On peut aussi l'obtenir en fondant ensemble de l'acide phosphorique et de l'oxyde d'argent, et laissant refroidir.

Analyse.

	Calculé pour 6 AgO, 6 PhO⁵.	Trouvé.
AgO............	61,59	64,52
PhO⁵............	38,41	»
	100,00	

b. TRIMÉTAPHOSPHATE D'ARGENT, $3\,AgO,3\,PhO^5$. — Fleitmann et Henneberg (1) le préparent en traitant une dissolution de trimétaphosphate de soude par l'azotate d'argent. Les cristaux sont clinorhombiques, solubles dans 60 parties d'eau froide.

Analyse.

	Calculé pour 3 AgO, 3 PhO⁵.	Trouvé (moyenne).
AgO............	61,59	60,67
PhO⁵............	38,41	38,99
	100,00	99,66

L'hydrate de ce sel a pour formule $3\,AgO,3\,PhO^5,2\,HO$.

Analyse.

	Calculé pour 3 AgO,3 PhO⁵, 2 HO.	Trouvé (moyenne).
AgO............	60,10	58,62
PhO⁵............	36,79	38,21
HO............	3,11	3,15
	100,00	99,98

c. DIMÉTAPHOSPHATE D'ARGENT, $2\,AgO,2\,PhO^5$. — Fleitmann (2) le prépare en précipitant une dissolution concentrée de dimétaphosphate de soude par une quantité équivalente d'azotate d'argent. Il forme des cristaux incolores, difficilement solubles dans l'eau et qui fondent en un verre transparent qui n'est plus soluble dans l'eau.

Analyse.

	Calculé pour 2 AgO, 2 PhO⁵.	Trouvé.
AgO............	61,59	60,99
PhO⁵............	38,41	»
	100,00	

(1) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 330.
(2) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. LXXVIII, p. 253.

COMBINAISONS AMMONIACALES DES PHOSPHATES D'ARGENT.

L'orthophosphate d'argent $3\,AgO,PhO^5$ et le pyrophosphate $2\,AgO,PhO^5$ se dissolvent facilement dans l'ammoniaque, mais la liqueur ne laisse pas déposer de cristaux lorsqu'on l'abandonne à l'évaporation. Si l'on y ajoute de l'alcool, on obtient avec l'un et l'autre sel un précipité blanc cristallin ; mais ces corps sont très instables, et abandonnent immédiatement de l'ammoniaque en se transformant en orthophosphate ou pyrophosphate.

Cependant l'orthophosphate $3\,AgO,PhO^5$ absorbe le gaz ammoniac sec. L'absorption est très lente. Après quatorze jours, elle correspond à 3,4 molécules de gaz ammoniac pour 1 molécule de phosphate (1). Le produit étant encore un peu jaunâtre, il est probable que le composé ammoniacal qui est blanc aurait pour formule $3\,AgO,PhO^5 + 4\,AzH^3$.

Widmann (2) a préparé ce même composé à $4\,AzH^3$ soit par absorption du gaz ammoniac sec, soit en dissolvant le phosphate triargentique dans l'ammoniaque et faisant évaporer la liqueur sous une cloche en présence de chaux et de sel ammoniac.

D'après Terreil (3), le phosphate d'argent $3\,AgO,PhO^5$, saturé de gaz ammoniac, se dissout rapidement dans un excès d'ammoniaque ; la liqueur d'abord incolore laisse bientôt déposer une poudre brune ressemblant à de l'azoture d'argent.

PHOSPHATES ARGENTIQUES DOUBLES OBTENUS PAR FUSION.

Hautefeuille et Margottet (4) ont préparé une série de phosphates doubles d'argent et d'une autre base en traitant différents métaphosphates par l'acide métaphosphorique fondu additionné d'une certaine quantité d'orthophosphate d'argent $3\,AgO,PhO^5$.

Ces phosphates doubles appartiennent aux deux séries suivantes :

$$2\,M^2O^3,AgO,4\,PhO^5$$
$$\text{et } 2\,M^2O^3,2\,AgO,5\,PhO^5.$$

Le métaphosphate d'alumine $Al^2O^3,3\,PhO^5$ se dissout bien à la température de la fusion dans l'acide métaphosphorique, additionné d'une très petite quantité de phosphate d'argent, et donne des cristaux de métaphosphate d'alumine exempts d'argent. Mais, si l'on augmente la quantité de phosphate d'argent, on obtient en outre des cristaux d'un sel double $2\,Al^2O^3,AgO,4\,PhO^5$. Les meilleures proportions à employer sont : 2 parties d'alumine, 4,6 parties d'acides métaphosphorique, et 8 parties de phosphate *tri*basique d'argent. Ce sont de

(1) *Berichte*, t. XVII, p. 1840, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 262.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 263.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 599.
(4) *C. R.*, t. XCVI, p. 1142.

prismes orthorhombiques, incolores, transparents. Si l'on augmente la quantité d'acide phosphorique, on obtient un phosphate $Al^2O^3,2PhO^5$; si, au contraire, le phosphate d'argent est en plus grand excès, les cristaux ont pour formule $2Al^2O^3,3PhO^5$.

On prépare de la même manière un phosphate $2AgO, 2Fe^2O^3, 5PhO^5$ en cristaux orthorhombiques, très réfringents, et légèrement rosés.

Le sel de chrome $2AgO,2Cr^2O^3,5PhO^5$ est en cristaux vert-émeraude foncé, dérivés d'un prisme clinorhombique, et mâclés à la façon du sphène.

Le phosphate d'urane donne aussi un sel double.

ARSÉNITES D'ARGENT.

On connaît trois arsénites d'argent :

$$3AgO,AsO^3 \qquad 2AgO,AsO^3 \text{ et } 3AgO,2AsO^3.$$

1° *Arsénite d'argent tribasique*, $3AgO,AsO^3$.

Lorsqu'on ajoute à de l'azotate d'argent une dissolution d'arsénite de potasse acide $KO,2AsO^3,2HO$, il se produit un précipité jaune volumineux qui devient un peu cristallin. Il renferme 25,88 pour 100 d'acide arsénieux, et 74,77 pour 100 d'oxyde d'argent. C'est un arsénite tribasique contenant un petit excès d'acide arsénieux (1). Il se dissout dans l'ammoniaque, et un excès du sel d'argent ajouté à la liqueur en précipite l'arsénite tribasique pur $3AgO,AsO^3$. Ce composé est jaune, mais il noircit rapidement à la lumière et devient peu à peu gris foncé.

On emploie souvent l'azotate d'argent pour reconnaître la présence de petites quantités d'acide arsénieux par la formation de ce précipité d'arsénite.

Lorsqu'on le chauffe, il perd de l'acide arsénieux, et laisse un résidu d'argent et d'arséniate et du sous-oxyde. La formule de la réaction paraît être :

$$4(Ag^3O^3,AsO^3) = Ag^4O^2 + Ag^2 + 2(Ag^3O^3,AsO^5) + 2AsO^3.$$

Laugier et Pelletier (2) l'ont obtenu en traitant par un grand excès d'acide nitrique l'arséniure d'argent.

L'arsénite d'argent est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides nitrique et acétique et dans l'ammoniaque.

D'après Reynoso (3), la potasse aqueuse dissout complètement l'arsénite d'argent, bien que l'oxyde d'argent soit insoluble dans ce réactif. Ce fait peut être constaté aussi avec plusieurs autres arsénites.

(1) Bloxam, *Chem. Soc. Qu. J.*, t. XV, p. 281.
(2) *J. pharm.* [1], t. XI, p. 487.
(3) *C. R.*, t. XXXI, p. 68.

Analyse.

	Calculé pour $3AgO,AsO^3$.	Trouvé.
	—	—
AgO............	77,67	»
AsO^3............	22,33	22,19
	100,00	

2° *Arsénite d'argent bibasique*, $2AgO,AsO^3$.

On l'obtient en ajoutant à une dissolution d'azotate d'argent de l'arsénite bibasique de potasse ou de soude $2NaO,AsO^3$.

On obtient un précipité jaune clair et une liqueur neutre (1).

On le prépare aussi en additionnant le nitrate d'argent d'arsénite d'ammoniaque acide $AzH^4O,2AsO^3$. Dans ce dernier cas, le précipité jaune clair a encore la même constitution, mais la liqueur est acide.

Plusieurs auteurs décrivent un arsénite bibasique hydraté $2AgO,HO,AsO^3$. Cependant le sel obtenu par Pasteur est anhydre.

3° *Arsénite d'argent sesquibasique*, $3AgO,2AsO^3$.

Girard (2) le prépare en ajoutant goutte à goutte de l'arsénite bibasique de potasse $2KO,AsO^3$ à du nitrate d'argent mélangé avec un grand excès de nitrate d'ammoniaque. Il se produit un dégagement d'ammoniaque, et un précipité parfaitement blanc d'arsénite d'argent sesquibasique.

Ce sel noircit à la lumière ; il se dissout dans l'ammoniaque et dans un excès d'arsénite de potasse. L'acide nitrique le décompose en dégageant des vapeurs nitreuses et le transforme en arséniate. Calciné, il devient d'abord noir, puis donne un sublimé d'acide arsénieux et laisse un résidu d'un beau rouge, qui entre en fusion, et paraît être de l'arséniate d'argent.

Les arséniates de cobalt et de nickel se comportent de même.

Analyse.

	Calculé pour $3AgO,2AsO^3$.	Trouvé.
	—	—
AgO............	63,74	63,20
AsO^3............	36,26	36,40
	100,00	99,60

Girard a également décrit une combinaison ammoniacale de l'arsénite bibasique, qu'il obtient en dissolvant ce sel dans l'ammoniaque, et précipitant par l'alcool.

Sa formule est $2AgO,AsO^3 + 4AzH^3$.

(1) Pasteur, *J. pharm.* [2], t. XIII, p. 395, et Thèse de doctorat ès sciences.
(2) *C. R.*, t. XXXIV, p. 918.

ARSÉNIATES D'ARGENT.

On connaît cinq arséniates d'argent:
L'arséniate neutre ou tribasique $3\,AgO, AsO^5$;
Puis quatre arséniates acides:

$2\,AgO,HO,AsO^5$ $AgO,2\,HO,AsO^5$ AgO,AsO^5 et $AgO,2\,AsO^5$.

1° *Arséniate tribasique*, $3\,AgO,AsO^5$.

On l'obtient sous forme d'un précipité rouge-brique toutes les fois qu'on ajoute à froid à du nitrate d'argent soit de l'acide arsénique étendu, soit un arséniate de potasse, de soude ou d'ammoniaque.

Ce précipité rouge-brique est tout à fait caractéristique de l'arsenic; il sert à reconnaître la présence de ce corps et à le mettre en évidence pour caractériser les taches obtenues au moyen de l'appareil de Marsh.

Il fond au rouge en conservant sa couleur.

L'acide chlorhydrique le décompose en donnant du chlorure.

Il est insoluble dans l'eau, soluble à froid dans l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, l'acide acétique, et à chaud dans les solutions aqueuses de sulfate, nitrate et succinate d'ammoniaque.

En faisant agir l'argent sur l'acide arsénique fondu, il se dégage de l'acide arsénieux qui se sublime, et il se produit un verre incolore contenant un excès d'acide; après refroidissement, l'eau enlève l'excès d'acide arsénique et laisse un résidu d'arséniate tribasique.

A haute température, l'arséniate d'argent donne un dégagement d'oxygène, un sublimé d'acide arsénieux, et de l'arsénite d'argent.

Joly (1) a obtenu ce composé bien cristallisé en dissolvant l'arséniate précipité dans une liqueur aqueuse contenant moins de 70 d'acide arsénique pour 100 d'eau, à 80 degrés. Ce sont des dodécaèdres rhomboïdaux non modifiés, noirs, opaques, très brillants. Ils sont isomorphes avec le phosphate triargentique $3\,AgO,PhO^5$.

Analyse.

	Calculé pour $3\,AgO,AsO^5$.	Trouvé.
AgO.............	75,16	76,69
AsO^5............	24,84	23,31
	100,00	100,00

2° *Arséniate acide*, $2\,AgO,HO,AsO^5$.

On l'obtient par l'action de 1 équivalent d'acide arsénique sur 2 équivalents d'azotate d'argent. C'est un sel jaune qui a été peu étudié.

(1) *C. R.*, t. CIII, p. 1073.

3° *Arséniate acide*, $AgO,2HO,AsO^5$.

Si l'on dissout l'arséniate rouge-brique $3AgO,AsO^5$ précipité dans une dissolution d'acide arsénique de composition $AsO^5,3HO + H^2O^2$, la liqueur laisse déposer des cristaux blancs dont la formule est $AgO,2HO,AsO^5$. Ce sont des prismes clinorhombiques. Une trace d'eau les décompose en arséniate triargentique cristallin et acide libre.

4° *Arséniate acide*, AgO,AsO^5.

Les cristaux blancs du composé précédent perdent de l'eau un peu au-dessus de 100 degrés et changent en une poudre blanche amorphe qui ne reprend de l'eau que très lentement et qui a pour formule AgO,AsO^5.

5° *Arséniate acide*, $AgO,2AsO^5$.

En chauffant un peu au-dessus de 100 degrés des dissolutions d'arséniate tribasique dans l'acide arsénique sirupeux, on obtient des cristaux blancs grenus, sans action sur l'eau (Geuther et Hurtzig (1), Joly).

Analyse.

	Calculé pour $AgO,2AsO^5$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
AgO........	33,53	34,70	»
AsO^5........	66,47	65,70	65,50
	100,00	100,40	

6° *Arséniate acide*, $2AgO,AsO^5$ *ou* AgO,HO,AsO^5 (?).

Ce composé a été entrevu par Joly. Lorsqu'on chauffe vers 100 degrés l'arséniate $AgO,2HO,AsO^5$, brusquement il prend une coloration rouge vif. Ce changement a été attribué à la transformation passagère du sel en acide arsénique et arséniate biargentique. En effet, lorsque, après avoir additionné l'acide arsénique d'arséniate triargentique, et vérifié que par refroidissement des cristaux blancs $AgO,2HO,AsO^5$ se déposent, on continue d'ajouter du sel triargentique, en maintenant la liqueur un peu au-dessous de 100 degrés, on voit se déposer des cristaux d'un rouge orange formés de prismes hexagonaux avec pointements rhomboédriques. Ces cristaux toujours souillés de liquide sirupeux n'ont pu être analysés. On peut leur attribuer une des deux formules $2AgO,AsO^5$ ou AgO,HO,AsO^5.

(1) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 168.

7° *Arséniate d'argent ammoniacal*, $3AgO,AsO^5+4AzH^3$.

Ce composé a été préparé par Widmann (1) en dissolvant l'arséniate d'argent tribasique dans un excès d'ammoniaque, et laissant cristalliser la liqueur au-dessus d'un mélange de chaux vive et de sel ammoniac, dans une cloche.

On peut aussi l'obtenir en faisant absorber du gaz ammoniac sec par l'arséniate d'argent tribasique, mais le composé est alors pulvérulent.

Préparé par voie humide, ce sel forme des aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, qui perdent facilement de l'ammoniaque à l'air, en se colorant en brun rougeâtre.

Analyse.

	Calculé pour $3AgO,AsO^5,4AzH^3$.	Trouvé.
AgO	65,54	65,93
AsO^5	21,66	21,37
AzH^3	12,80	12,34
	100,00	99,64

ANTIMONIATE D'ARGENT.

Ce composé est décrit par Berzelius comme un précipité blanc, pulvérulent. On l'obtient par double décomposition. Widmann n'a pu obtenir de dérivé ammoniacal de ce corps, car il est insoluble dans l'ammoniaque, et il n'absorbe pas le gaz ammoniac sec.

PERMANGANATE D'ARGENT.

H. Rose (2) a décrit deux composés moins oxygénés que le permanganate, et qu'on obtient par la réaction du sulfate de protoxyde de manganèse sur l'oxyde d'argent. On peut les considérer comme des combinaisons de sous-oxyde d'argent et de protoxyde avec le sesquioxyde de manganèse. Les formules seraient :

$$Ag^2O,Mn^2O^3 \text{ et } Ag^2O,2AgO,Mn^2O^3.$$

Analyse.

	Calculé pour Ag^2O,Mn^2O^3.	Trouvé.
AgO	76,57	75,56
MnO	23,43	23,49
	100,00	99,05

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 64.
(2) *Ann. Physik und Chem.*, t. CI, p. 229.

	Calculé pour Ag^2O,Ag^2O^2,Mn^2O^3.	Trouvé.
	—	—
AgO............	86,73	85,67
MnO............	13,27	12,90
	100,00	98,57

Le manganate d'argent n'a pas été décrit.

Mais le permanganate AgO,Mn^2O^7 a fait l'objet d'une étude chimique et cristallographique de Mitscherlich (1). On l'obtient en mélangeant des dissolutions chaudes de permanganate de potasse et de nitrate d'argent neutre, et laissant la liqueur refroidir lentement. Il se dépose de gros cristaux de permanganate d'argent anhydre. Ils sont solubles dans 109 parties d'eau à 15 degrés, et beaucoup plus solubles dans l'eau chaude; l'eau bouillante les décompose.

Ce sont des prismes clinorhombiques, dont les angles dièdres caractéristiques sont $mm = 112°,7$, et $pm = 92°,12$.

Les rapports des axes a, b, c sont :

0,7447 : 1 : 1,3703.

Klobb (2) a préparé un dérivé ammoniacal de ce sel. Il l'obtient en traitant une solution ammoniacale de permanganate de potasse par de l'azotate d'argent, ou bien en en ajoutant de l'ammoniaque à du permanganate d'argent. Il se forme un précipité cristallin, violet, qui fuse si on le chauffe brusquement et détone sous le marteau. Sa formule est $AgO,Mn^2O^7 + 2AzH^3$. Il perd peu à peu de l'ammoniaque à l'air.

MOLYBDATES D'ARGENT.

Nous étudierons successivement le molybdate de sous-oxyde, les molybdates de protoxyde et leur combinaison ammoniacale, et les phosphomolybdates et silicomolybdates.

1° *Molybdate de sous-oxyde d'argent*, Ag^2O,MoO^3.

Reutenberg (3) l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène à travers une solution ammoniacale de molybdate neutre de protoxyde. La réaction qui a déjà lieu à froid est beaucoup plus active à 90 degrés. On isole ainsi une poudre noire, lourde, cristalline et brillante, au milieu de laquelle on aperçoit

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. XXV, p. 301.
(2) *C. R.*, t. CIII, p. 384.
(3) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXIV, p. 119.

de petits octaèdres très nets. L'acide nitrique dissout ce corps en dégageant du protoxyde d'azote; la potasse en sépare de l'oxydule d'argent.

Analyse.

	Calculé pour Ag^2O,MoO^2.	Trouvé.
	—	—
Ag	58,70	59,05
Mo	26,09	25,41
O	15,21	»
	100,00	

2° *Molybdate neutre d'argent*, AgO,MoO^3.

On prépare ce sel par double décomposition au moyen du molybdate neutre de potasse et de l'azotate d'argent (1). C'est un précipité floconneux, jaunâtre, qui devient plus foncé à la lumière. Il est très peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'acide nitrique étendu et dans l'ammoniaque.

Debray (2) l'a préparé en évaporant lentement, dans une étuve obscure, une solution fortement ammoniacale d'acide molybdique et d'azotate d'argent. Il se sépare de petits octaèdres réguliers, incolores et très réfringents de molybdate d'argent exempt d'ammoniaque.

Analyse.

	Calculé pour AgO,MoO^3.	Trouvé.	
		Svanberg et Struve.	Debray.
	—	—	—
AgO	61,70	61,93	61,71
MoO^3	38,30	»	38,29
	100,00		100,00

3° *Molybdate acide d'argent*, $2AgO,5MoO^3$.

Svanberg et Struve ont remarqué que, en remplaçant le molybdate neutre de potasse dans la préparation précédente par le molybdate acide, le précipité est blanc jaunâtre, et a une composition un peu variable, mais très voisine de celle d'un molybdate acide d'argent.

Analyse.

	Calculé pour $2AgO, 5MoO^3$.	Trouvé.
	—	—
AgO	39,19	De 39,75 à 41,14
MoO^3	60,81	
	100,00	

(1) Svanberg et Struve, *Jahresberichte* (1847 et 1848), p. 412.
(2) *C. R.*, t. LXVI, p. 735.

4° *Molybdate neutre d'argent ammoniacal*, $AgO,MoO^3,2AzH^3$.

Ce composé a été décrit par Widmann (1). On l'obtient soit en faisant absorber du gaz ammoniac sec au molybdate d'argent neutre AgO,MoO^3, soit en dissolvant ce sel dans un excès d'ammoniaque, et laissant évaporer la liqueur en présence de chaux vive et de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans le premier cas, c'est un corps blanc pulvérulent, qui perd la totalité de son ammoniac, à 65 degrés; préparé par voie humide, il forme des cristaux volumineux et bien développés.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,MoO^3,2AzH^3$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
AgO........	52,25	52,00	»
MoO^3.......	32,44	33,07	»
AzH^3.......	15,31	14,59	15,16
	100,00	99,66	

5° *Phosphomolybdates d'argent.*

Debray (2) a décrit trois phosphomolybdates d'argent :

$$a. — 7AgO,PhO^5,20MoO^3+24HO.$$

La dissolution d'acide phosphomolybdique précipite l'azotate d'argent neutre. Le précipité, tout d'abord amorphe, se transforme peu à peu en cristaux microscopiques, dont la composition est celle qui vient d'être indiquée.

$$b. — 2AgO,PhO^5,20MoO^3+7HO.$$

Le sel précédent se dissout dans l'acide azotique étendu, et la liqueur fournit par évaporation ce nouveau composé en petits cristaux jaunes, brillants.

$$c. — 6AgO,2PhO^5,10MoO^3+14HO.$$

Ce troisième sel s'obtient par l'action des alcalis sur les précédents. Ce sont des cristaux incolores et nacrés, solubles dans l'eau et facilement cristallisables. Un excès d'acide phosphomolybdique les ramène à l'état de phosphomolybdate jaune, en mettant de l'acide phosphorique en liberté.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 65.
(2) *C. R.*, t. LXVI, p. 705.

6° *Silicomolybdate d'argent*, $2\,AgO,SiO^2,12\,MoO^3$.

On prépare ce sel (1) en mélangeant des dissolutions étendues de nitrate d'argent et d'acide silicomolybdique. La liqueur évaporée donne des cristaux jaunes, de forme prismatique, et toujours très petits. Le silicomolybdate d'argent est moins soluble que l'azotate d'argent. En effet, quant à une dissolution concentrée de ce dernier sel on ajoute une dissolution concentrée d'acide silicomolybdique, on obtient un précipité.

Le sel d'argent est anhydre. Il ne perd que difficilement une portion de son acide molybdique lorsqu'on le chauffe. Traité par l'ammoniaque étendue, il donne naissance à un précipité gélatineux abondant, qui est détruit par l'ébullition et fournit un précipité de silice gélatineux.

Analyse.

	Calculé pour $2\,AgO,SiO^2,12\,MoO^3$.	Trouvé. I.	II.	III.
AgO......	20,70	20,8	20,7	20,6
SiO^2......	2,65	2,6	2,7	2,6
MoO^3.....	76,65	76,6	76,6	76,8
	100,00	100,00	100,0	100,0

TUNGSTATES D'ARGENT.

Nous décrirons successivement le tungstate de sous-oxyde, les tungstates de protoxyde, le métatungstate, le tungstate ammoniacal, les silicotungstates et les borotungstates.

1° *Tungstate de sous-oxyde*, $Ag^2,2\,WO^3$.

Il se prépare, comme le molybdate de sous-oxyde, par l'action de l'hydrogène sur une dissolution de tungstate de protoxyde, $AgO,2\,WO^3$. C'est une poudre cristalline noire (2).

Analyse.

	Calculé pour $Ag^2O,2\,WO^3$.	Trouvé (moyenne).
Ag^2O............	49,12	48,96
WO^3.............	50,88	49,60
	100,00	98,56

(1) Parmentier, Thèse de Doctorat ès sciences (1882), p. 24.
(2) Reutenberg, *loc. cit.*

2° *Tungstates de protoxyde* (acide et neutre).

On en connaît deux : le tungstate $AgO,2\,WO^3$, que l'on appelle quelquefois tungstate acide, décrit par Anthon (1), et le tungstate neutre AgO,WO^3, obtenu par Zettnow (2).

Chacun de ces deux composés s'obtient par double décomposition, au moyen du nitrate d'argent dissous et du tungstate acide ou neutre de soude. Ce sont des sels anhydres, blancs, insolubles dans l'eau. Le tungstate acide est un peu soluble dans les acides phosphorique et acétique, et très soluble dans l'ammoniaque.

Analyses.

TUNGSTATE ACIDE.

	Calculé pour $AgO,2\,WO^3$.	Trouvé.
	—	—
AgO............	33,33	31,0
WO^3............	66,67	69,0
	100,00	100,0

TUNGSTATE NEUTRE.

	Calculé pour AgO,WO^3.	Trouvé (moyenne).
	—	—
AgO............	50,0	50,017
WO^3	20,0	»
	100,0	

3° *Métatungstate d'argent*, $AgO,4\,WO^3,3\,HO$.

Scheibler (3) le prépare en traitant l'azotate d'argent par le métatungstate de soude dissous. Ce sel est en croûtes cristallines, formées d'octaèdres microscopiques.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,4\,WO^3,3\,HO$.	Trouvé.
	—	—
AgO............	19,11	18,51
WO^3	76,44	76,12
HO.............	4,45	5,08
	100,00	99,71

(1) *J. f. prakt. Chem.*, t. IX, p. 347.
(2) *Ann. Physik u. Chem.*, t. CXXX, p. 39.
(3) *Jahresberichte*, 1861, p. 222.

4° *Tungstate neutre d'argent ammoniacal*, $AgO,WO^3,2AzH^3$.

Widmann (1) a préparé ce composé par les deux procédés qui permettent d'obtenir l'arséniate et le molybdate d'argent ammoniacaux. Obtenu par voie sèche, c'est une poudre blanche volumineuse; par voie humide, il forme de grands cristaux tabulaires, inaltérables à l'air, à la température ordinaire. Chauffé à 60 degrés, il perd la totalité de son ammoniaque. Il se dissout dans l'eau, mais la solution se décompose en peu de temps.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,WO^3,2AzH^3$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
AgO	43,61	43,67	»
WO^3	43,61	44,47	»
AzH^3	12,78	12,27	13,19
	100,00	100,41	

5° *Silicotungstates d'argent.*

Marignac (2) a décrit, sous les noms de silicotungstate biargentique et de silicodécitungstate quadriargentique, deux composés dont les formules sont :

$$SiO^2,12WO^3,2AgO,2HO+7HO$$
$$\text{et } SiO^2,10WO^3,4AgO,3HO.$$

Nous empruntons à ce savant la description de ces deux sels.

a. *Silicotungstate biargentique.* — On prépare ce sel soit en dissolvant du carbonate d'argent dans de l'acide silicotungstique étendu, soit en ajoutant cet acide à une dissolutiou d'azotate d'argent.

C'est un sel très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique étendu. Il se dépose par le refroidissement en croûte adhérente à la capsule, et, à la surface, en une pellicule cristalline, qui paraît formée d'une agrégation de grains cristallins à peu près rectangulaires.

Analyse.

	Calculé pour $SiO^2,12WO^3,2AgO,2HO+7HO$.	Trouvé.
WO^3 } SiO^2 }	81,96	82,40
AgO	13,37	12,93
$5HO$	2,60	2,82
$4HO$	2,07	1,85
	100,00	100,00

(1) *Loc. cit.*
(2) *Ann. chim. et phys.* [4], t. III, p. 42 et 65.

b. *Silicodécitungstate quadriargentique.* — On l'obtient en précipitant une dissolution de silicodécitungstate d'ammoniaque par l'azotate d'argent en excès, et lavant avec soin le précipité. Il forme une poudre légère, d'un blanc un peu jaunâtre, devenant jaune pâle par la dessiccation à 100 degrés. Il ne paraît pas sensiblement soluble dans l'eau froide; mais, quand on le lave sur un filtre avec de l'eau pure, l'eau de lavage est toujours opaline; elle s'éclaircit par l'ébullition.

Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau à une température inférieure au rouge et prend une couleur noir violacé; puis, lorsqu'on atteint le rouge, il passe d'abord au gris violacé, et redevient d'un jaune pur, sans qu'il y ait de changement de poids appréciable. Mais, si on le chauffe au rouge vif, il reprend une couleur grise, et subit une perte de poids due à la décomposition d'une partie de l'oxyde d'argent.

Analyse.

SEL DESSÉCHÉ A 100 DEGRÉS.

	Calculé pour $SiO^2, 10WO^3, 4AgO, 3HO$.	Trouvé.
WO^3....	69,01	69,12
SiO^2....	1,78	1,76
AgO....	27,60	27,30
HO.....	1,61	1,80
	100,00	99,98

6° *Borotungstates d'argent.*

D. Klein (1) a appelé borotungstate triargentique et tungstoborate d'argent deux composés un peu analogues aux précédents, et dont les formules sont :

$BoO^3, 14WO^3, 3AgO, 7HO + HO$ pour le borotungstate triargentique, et $BoO^3, 9WO^3, 2AgO, 10HO + 4HO$ pour le tungstoborate.

a. *Borotungstate triargentique.* — On l'obtient en traitant une dissolution de borotungstate tribarytique par le sulfate d'argent; c'est une poudre d'un blanc jaunâtre, presque insoluble à froid, très peu soluble à chaud, adhérant fortement aux parois des capsules.

Ce sel est sans action sur la lumière polarisée, et probablement amorphe.

C'est un composé assez instable; la calcination le décompose en partie en le colorant en noir.

Analyse.

SEL DESSÉCHÉ A 100 DEGRÉS.

	Calculé pour $BoO^3, 14WO^3, 3AgO, 7HO + HO$.	Trouvé.
WO^3....	78,10	78,47
BoO^3...	1,69	(non dosé).
AgO....	16,74	16,02
HO.....	3,47	0,43
	100,00	

(1) Thèse de Doctorat ès sciences (Paris), 1883, p. 15 et 52.

b. *Tungstoborate d'argent.* — On le prépare en décomposant le tungstoborate de baryte par une dissolution de sulfate d'argent. C'est une poudre cristalline d'un blanc légèrement jaunâtre. Il est très peu soluble dans l'eau, et se dépose sous forme de croûtes très adhérentes aux parois des vases. Au microscope, il présente l'aspect de tables carrées, dérivées du système cubique.

On peut calciner le tungstoborate d'argent avec ménagement au rouge sombre, sans lui faire perdre une notable portion de son oxygène. Le sel jaunit par la calcination. Presque toujours il présente une teinte grisâtre dans les parties de la masse qui touchent à la capsule; cette teinte est due à un commencement de décomposition.

Analyse.

	Calculé pour $BoO^3,9WO^3,2AgO,10HO+4HO$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
WO^3...	72,66	72,11	»
BoO^3...	2,44	3,65	»
AgO...	16,14	14,90	»
10 HO..	6,25	6,52	»
4 HO...	2,51	2,82	2,23
	100,00	100,00	

CHROMATES D'ARGENT.

Nous citerons le chromate de sous-oxyde d'argent, le chromate neutre de protoxyde, le chromate neutre de protoxyde ammoniacal et le bichromate de protoxyde.

1° *Chromate de sous-oxyde d'argent*, AgO^2,CrO^3 (?).

Ce composé se prépare comme le molybdate et le tungstate de sous-oxyde, en faisant passer un courant d'hydrogène dans une dissolution ammoniacale de chromate de protoxyde (1). C'est une poudre noire, amorphe; mais elle renferme toujours de l'argent métallique; elle se réduit entièrement en métal et acide libre, à une température inférieure à 50 degrés.

Ce corps se dissout dans l'acide azotique concentré en commençant par devenir rouge, et dans l'acide azotique étendu, avec une coloration verte, l'oxydule d'argent réduisant dans ce sel l'acide chromique en sesquioxyde.

2° *Chromate neutre de protoxyde*, AgO,CrO^3.

C'est un sel anhydre, qu'on obtient facilement par double décomposition en ajoutant une dissolution de chromate neutre de potasse à de l'azotate d'argent.

(1) Reutenberg (*loc. cit.*) et Wehler, *Rép. de chimie pure* (1860), p. 251.

Il forme une poudre d'un brun rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque.

Analyses.

	Calculé pour AgO,CrO^3.	Trouvé (Warington) (1).
AgO.....	69,84	68,57
CrO^3.....	30,16	30,76
	100,00	99,33

	Calculé pour AgO,CrO^3.	Trouvé (Frese) (2). I.	II.	III.	IV.
Ag......	65,02	64,83	64,81	68,00	65,00
Cr......	15,71	15,82	15,87	14,10	15,83
O......	19,27	»	»	»	»
	100,00				

Il ne paraît pas exister de chromate basique. Cependant, un des produits analysés par Freese (analyse III) correspondrait à la formule : $AgO + 6(AgO,CrO^3)$. Il l'obtenait par l'action de l'oxyde d'argent sur une dissolution concentrée de chromate neutre de potasse.

3° *Chromate neutre de protoxyde d'argent ammoniacal*, $AgO,CrO^3 + AzH^3$.

On l'obtient en dissolvant le chromate neutre d'argent dans un excès d'ammoniaque, et faisant évaporer la liqueur dans une atmosphère de gaz ammoniac. Il forme des cristaux jaunes, quadratiques, isomorphes avec les sulfate et séléniate d'argent ammoniacaux (voy. fig. 100). Leur densité est 2,717. Ils perdent leur ammoniac à l'eau.

4° *Bichromate de protoxyde d'argent*, $AgO,2CrO^3$.

C'est un sel anhydre en cristaux rouge foncé, que l'on obtient à l'état de précipité cristallin en ajoutant une solution de bichromate de potasse à une dissolution concentrée d'azotate d'argent.

Ce bichromate est un peu soluble dans l'eau, plus soluble en présence de l'acide nitrique, décomposable à l'ébullition en sel neutre et acide chromique. Les cristaux sont clinorhombiques.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,2CrO^3$.	Trouvé (Warington).
AgO.......	53,61	52,95
CrO^3......	46,29	46,80
	100,00	99,75

(1) *J. f. prakt. Chem.*, t. XII, p. 338.
(2) *Ann. Physik und Chemie*, t. CXL, p. 77.

D'après Berzelius (1), lorsqu'on mélange du bichromate de potasse avec l'acide sulfurique, et qu'on y plonge une lame d'argent, ce métal s'oxyde aux dépens de l'oxyde chromique et se recouvre de tables rouge cramoisi de bichromate d'argent; la formation de ce sel continue jusqu'à ce que la liqueur soit devenue tout à fait verte.

Le bichromate d'argent en cristaux rouge-rubis devient brun à la lumière. Il fond lorsqu'on le chauffe, puis se décompose en donnant un résidu d'argent et d'oxyde de chrome.

VANADATES D'ARGENT.

Roscoë (2) a fait connaître deux vanadates d'argent, qui sont l'ortho et le pyrovanadate anhydres $3\,AgO,VO^5$ et $2\,AgO,VO^5$. Ils correspondent aux ortho et pyrophosphates. On les obtient par double décomposition, au moyen des sels de soude et de l'azotate d'argent. Le premier est un précipité rouge orangé, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique. Le pyrovanadate forme un précipité jaune pâle.

En outre, Berzelius a décrit un vanadate neutre et un vanadate acide, qu'il formulait AgO,VO^3 et $2\,AgO,VO^3$, et que l'on doit écrire AgO,VO^5 et $AgO,2\,VO^5$, si l'on adopte pour l'équivalent du vanadium le nombre 51,3 et pour formule de l'acide vanadique VO^5. Le premier est alors le métavanadate neutre et le second le métavanadate acide d'argent.

On obtient le métavanadate sous forme d'un précipité jaune, en ajoutant une dissolution de métavanadate d'ammoniaque (vanadate d'ammoniaque du commerce) à du nitrate d'argent. Le précipité devient blanc en quelques minutes, puis jaunit de nouveau, lorsqu'on le chauffe légèrement ou qu'on le laisse, pendant vingt-quatre heures, au milieu du liquide où il a pris naissance.

Le métavanadate acide $AgO,2\,VO^5$ forme une masse d'une couleur orange foncée que l'eau dissout en petite quantité. Le vanadate d'argent se dissout dans l'ammoniaque, et la liqueur donne par évaporation des cristaux de vanadate d'argent ammoniacal.

Analyses.

ORTHOVANADATE.

	Calculé pour $3\,AgO,VO^5$.	Trouvé (Roscoë) (moyenne).
Ag........	73,75	73,88
V.........	11,67	11,77
O.........	14,58	»
	100,00	

(1) *Traité de chimie* (1847), t. IV, p. 294.
(2) *Jahresberichte* (1870), p. 372.

PYROVANADATE.

	Calculé pour $2AgO,VO^5$.	Trouvé (Roscoë).
	—	—
Ag........	66,81	66,45
V.........	15,87	15,99
O.........	17,32	»
	100,00	

Uranate d'argent, AgO,U^2O^3 (U = 60).

Berzelius décrit sous ce nom un composé brun clair qu'il obtient en brûlant l'acétate double d'argent et d'urane $C^4H^3AgO^4,C^4H^3(U^2O^2)O^4$, et un précipité jaune anhydre préparé en traitant par l'ammoniaque un mélange de nitrate d'argent et de nitrate uranique.

D'après A. Guyard (1), c'est un précipité rouge qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acétate double d'argent et d'urane avec l'eau. Il se forme aussi par l'action de l'oxyde d'argent récemment précipité sur une dissolution d'azotate uranique. Ce sel se décompose au-dessus de 100 degrés.

L'existence de ce sel a également été signalée par C. Rammelsberg (2).

Tantalate d'argent, $4AgO,3TaO^5$ (Ta = 182).

H. Rose (3) a obtenu ce sel en précipitant le nitrate d'argent par une dissolution de tantalate de soude, $4NaO,3TaO^5$. C'est un précipité blanc qui se décompose et noircit lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100 degrés.

A 100 degrés, il perd 2,13 pour 100 de son poids d'eau et donne le sel anhydre.

On ne connaît pas de sel AgO,TaO^5 correspondant aux sels de potasse et de soude KO,TaO^5 et NaO,TaO^5.

Analyses.

SEL HYDRATÉ.

	alculé pour $4AgO,3TaO^5 + 3HO$.	Trouvé.
	—	—
AgO.......	40,11	58,04
TaO^5......	57,57	39,68
HO........	2,42	2,13
	100,00	99,85

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 94.
(2) *Ann. Physik und Chem.*, t. LIX, p. 10.
(3) *Ibid.*, t. CII, p. 63.

SEL ANHYDRE.

	Calculé pour $4AgO,3TaO^5$.	Trouvé.
AgO.......	41,06	40,54
TaO^5......	58,94	59,31
	100,00	99,85

Hypochlorite d'argent, AgO,ClO.

D'après Balard (1), si l'on précipite par du nitrate d'argent neutre une dissolution de chlorure de chaux contenant un léger excès d'alcali, il se produit une grande quantité de chlorure d'argent, et il se forme en même temps de l'oxyde d'argent, qui communique une couleur grise au dépôt que l'on obtient. Le liquide qui surnage est très fortement décolorant; mais, si l'on essaye de le séparer par le filtre, une vive effervescence se produit, de l'oxygène se dégage et le liquide perd son pouvoir décolorant. Cet oxygène provient à la fois de l'oxyde d'argent et de l'acide hypochloreux uni à cet oxyde dans la liqueur. Une partie de cet oxygène seulement se dégage, l'autre étant retenue à l'état de peroxyde d'argent.

Si l'on emploie du chlorure de chaux ou un hypochlorite alcalin parfaitement neutre, il se dépose seulement du chlorure d'argent, et on obtient une dissolution d'hypochlorite d'argent, qui est décolorante. Mais cette dissolution est très instable et ne peut pas être conservée. Dès qu'elle est formée et à peu près séparée du chlorure d'argent, on la voit se troubler, et il se dépose de nouveau du chlorure d'argent.

Balard a observé des phénomènes analogues en faisant agir l'oxyde d'argent sur le chlore libre, ou en précipitant le nitrate ou l'acétate d'argent par le chlore. Mais les dissolutions d'hypochlorite d'argent qu'on obtient ainsi sont toujours très instables ; elles se décomposent en fournissant du chlorure d'argent, tandis que l'oxygène se dégage ou bien se porte sur l'oxyde d'argent pour le transformer en peroxyde, ou sur l'hypochlorite non décomposé pour donner du chlorate.

D'après Stas (2), l'acide hypochloreux donne avec l'oxyde d'argent les deux réactions suivantes :

$$AgO + ClO,HO = AgO,ClO + HO\,;$$

puis :

$$3\,AgO,ClO = 2\,AgCl + AgO,ClO^5.$$

On obtient l'hypochlorite, en même temps que du chlorure d'argent, par l'action du chlore gazeux sur l'oxyde ou le carbonate d'argent.

(1) *Ann. chim. phys.* [2], t. LVII, p. 239.
(2) *Mém. de l'Acad. r. de Belgique*, t. XXXV, p. 103.

Chlorite d'argent, AgO,ClO^3.

Ce composé a été étudié par Millon (1).

On le prépare par double décomposition en ajoutant du nitrate d'argent à un chlorite alcalin soluble ; mais le chlorite alcalin doit contenir un excès de base. Sans cette précaution, l'acide chloreux, qui agit sur tous les sels d'argent solubles en formant du chlorate et du chlorure, amènerait ici la même décomposition ; mais celle-ci, au lieu d'être limitée, se poursuivrait ; l'acide chloreux en excès formerait de l'acide chlorique ; celui-ci dégagerait de l'acide chloreux, qui formerait une nouvelle quantité de chlorate et de chlorure, et de proche en proche la décomposition deviendrait complète.

En employant un chlorite à excès d'alcali, le chlorite d'argent qui se précipite est mélangé d'oxyde d'argent ; mais, comme le chlorite d'argent est soluble dans l'eau bouillante, on fait bouillir le précipité, on filtre, et par le refroidissement on obtient des paillettes jaunes très abondantes de chlorite pur.

Le chlorite d'argent bien neutre ne se détruit pas par l'ébullition ; lorsqu'on le dessèche à + 105 degrés, il fait explosion ; mêlé à de la fleur de soufre et agité avec une baguette de verre, il produit l'inflammation du soufre.

L'addition d'acide chloreux le décompose suivant l'équation :

$$3(AgO,ClO^3) = AgCl + 2(AgO,ClO^5).$$

Analyse.

	Calculé pour AgO,ClO^3.	Trouvé.
AgO.......	66,1	65,66
ClO^3.......	33,9	»
	100,0	

CHLORATES D'ARGENT.

Nous décrirons le chlorate d'argent anhydre AgO,ClO^5, le chlorate d'argent ammoniacal $AgO,ClO^5 + 2AzH^3$, et le chlorate double d'argent et de potassium $AgO,ClO^5 + KO,ClO^5$.

1° *Chlorate d'argent anhydre*, AgO,ClO^5.

On l'obtient en dissolvant de l'oxyde d'argent dans l'acide chlorique et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation (2). Mais le meilleur procédé de préparation, indiqué par Stas, consiste à faire passer un courant de chlore dans de l'eau dans laquelle on a mis en suspension de l'oxyde ou du carbonate d'argent.

(1) *Ann. chim. phys.* [3], t. VII, p. 329.
(2) Vauquelin, *Ann. chimie*, t. XCV, p. 124.

Il faut agiter continuellement le mélange, et l'on doit interrompre l'arrivée du gaz bien avant que le carbonate d'argent soit décomposé, car le chlorate se décomposerait par le chlore en donnant de l'acide chlorique, de l'acide perchlorique et du chlorure d'argent.

On a d'abord la réaction :

$$Cl^2 + AgO + HO = AgCl + ClO,HO;$$

puis :

$$ClO,HO + AgO = HO + AgO,ClO\ ;$$

enfin :

$$3(AgO,ClO) = 2\,AgCl + AgO,ClO^5.$$

La dissolution d'hypochlorite d'argent peut, lorsqu'on l'abandonne à elle-même, ou plutôt lorsqu'on la chauffe à 60 degrés, se décomposer très rapidement de la même manière.

Par évaporation au bain-marie, après filtration, la liqueur laisse déposer le chlorate d'argent sous forme d'une poudre blanche qui n'est hygrométrique que si elle est mélangée de perchlorate.

Ce sel a pour densité 4,43. Il cristallise en prismes quadratiques dont le rapport d'axes est 1 : 0,9325, d'après Marignac. Il est anhydre et soluble dans 10 à 12 parties d'eau froide, d'après Vauquelin (5 parties d'après Wächter) (1) et 2 parties d'eau bouillante.

Il est soluble dans l'alcool.

A 230 degrés il entre en fusion, et se décompose à 270 degrés en dégageant du gaz oxygène et laissant un résidu de chlorure. Il fait explosion lorsqu'on le chauffe brusquement. Mélangé avec du soufre et d'autres corps combustibles, il détone par une légère pression, avec plus de violence que le chlorate de potasse. Il est décomposé par les acides chlorhydrique, azotique et acétique.

Analyse.

		Trouvé.	
	Calculé pour AgO,ClO⁵.	Stas.	Wächter.
AgCl..........	74,92	74,921	75,0

2° *Chlorate d'argent ammoniacal*, $AgO,ClO^5 + 2\,AzH^3$.

Wächter (2) l'a préparé en dissolvant du chlorate d'argent dans un excès d'ammoniaque et laissant évaporer la liqueur à une douce chaleur. Il se dépose des prismes anhydres solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce corps fond à 100 degrés en perdant de l'ammoniaque, qui est éliminée peu à peu. Le résidu est formé de chlorate d'argent pur, si la température ne dépasse pas 270 degrés. Chauffé brusquement, il détone avec production de lumière. La potasse

(1) *J. f. prakt. Chem.*, t. XXX, p. 330.
(2) *Ibid.*, t. XXX, p. 321.

produit dans la dissolution de ce sel un précipité d'argent fulminant de Berthollet.

Analyse.

	Calculé pour AgO,ClO^5, $2AzH^3$.	Trouvé.
	—	—
AgO,ClO^5	84,92	84,81
AzH^3	15,08	»
	100,00	

3° *Chlorate double d'argent et de potassium*, $AgO,ClO^5 + KOClO^5$.

Pfaundler (1) a obtenu ce sel double en gros cristaux transparents en chauffant le fluorure d'argent avec le chlorate de potasse.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,ClO^5 + KO,ClO^5$.	Trouvé.
	—	—
Ag.................	34,39	35,02
K..................	12,42	12,80
Cl	22,61	»
O..................	30,57	»
	100,00	

PERCHLORATE D'ARGENT, AgO,ClO^7.

Serullas (2), dans son étude de l'acide perchlorique, a décrit ce composé. Il le prépare en traitant l'oxyde d'argent par l'acide perchlorique. La dissolution de ce sel brunit à la lumière ; elle ne cristallise pas par évaporation à 100 degrés ; si l'on chauffe davantage pour enlever l'eau, il reste une poudre blanche très déliquescente de perchlorate d'argent. Ce composé se dissout dans l'alcool concentré. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et se prend en masse par le refroidissement ; une petite portion se transforme en chlorure. Il se décompose tout à coup un peu au-dessous de la chaleur rouge. Du papier imbibé de sa dissolution, puis séché à une douce chaleur, détone violemment lorsque la température atteint 200 degrés.

On obtient le même corps par double décomposition au moyen du perchlorate de baryte et du sulfate d'argent (3).

Mitscherlich a signalé un dérivé ammoniacal obtenu par dissolution du perchlorate d'argent dans un excès d'ammoniaque.

(1) *Wien. Akad. Ber.* [2], t. XLVI, p. 266.
(2) *Ann. chim. phys.* [2], t. XLVI, p. 307.
(3) Groth, *Ann. Phys. u. Chem.*, t. CXXXIII, p. 226.

HYPOBROMITE D'ARGENT.

D'après Balard, l'oxyde d'argent est attaqué par l'eau de brome en donnant du bromure d'argent qui se précipite et une dissolution d'hypobromite d'argent. Ce dernier se transforme rapidement en bromure et bromate d'argent.

Le bromite d'argent n'a pas été signalé.

BROMATES D'ARGENT.

Nous décrirons le bromate d'argent anhydre AgO,BrO^5, et le bromate d'argent ammoniacal $AgO,BrO^5 + 2\,AzH^3$.

1° *Bromate d'argent*, AgO,BrO^5.

Ce sel se prépare soit par l'action de l'acide bromique sur l'oxyde d'argent, soit par double décomposition au moyen du bromate de potasse et de l'azotate d'argent.

Il forme des prismes blancs, laiteux, éclatants, souvent groupés en chapelets, du système quadratique, isomorphes avec le chlorate d'argent (1).

Il est un peu noirci par la lumière et très peu soluble dans l'eau ; cependant les lavages en entraînent des traces. Il se décompose, comme le chlorate, sous l'influence de la chaleur (2).

Analyses.

	Calculé pour AgO,BrO^5.	Trouvé (Stas).
AgBr...............	79,651	79,651
O...................	20,349	20,349
	100,000	100,000

ou

	Calculé pour AgO,BrO^5.	Trouvé (Rammelsberg).
AgO...............	49,15	49,43
BrO^5...............	50,85	50,27
	100,00	100,00

2° *Bromate d'argent ammoniacal*, $AgO,BrO^5 + 2\,AzH^3$.

Ce dérivé a été étudié par Rammelsberg. On l'obtient en dissolvant le bromate d'argent dans un excès d'ammoniaque et faisant évaporer la liqueur. Il se dépose des prismes incolores, qui perdent de l'ammoniaque à l'air et que l'eau décompose. Ils détonent violemment lorsqu'on les chauffe.

(1) Marignac, *Ann. des mines* [5], t. XII, p. 66.
(2) Rammelsberg, *Ann. Phys. u. Chem.*, t. LII, p. 94.

Analyse.

	Calculé pour $AgO,BrO^5 + 2AzH^3$.	Trouvé.
Ag	40,00	41,70
Br	29,63	27,04
O	17,78	»
AzH^3	12,59	»
	100,00	

IODATE D'ARGENT, AgO,IO^5.

L'iodate d'argent est un sel anhydre qu'on prépare en ajoutant à une dissolution d'azotate d'argent soit de l'acide iodique, soit de l'iodate de potasse. Il forme une poudre blanche, anhydre, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide azotique étendu, facilement soluble dans l'ammoniaque. Par une calcination modérée, il se transforme en oxygène libre et iodure d'argent; c'est ainsi qu'on a pu en faire l'analyse. L'acide chlorhydrique le transforme en chlore, chlorure d'iode et chlorure d'argent (1), d'après l'équation :

$$AgO,IO^5 + 6HCl = AgCl + ICl^3 + 3H^2O^2.$$

Il ne se colore pas à la lumière diffuse, mais noircit sous l'action des rayons directs du soleil. Il retient toujours quelques millièmes d'eau d'interposition, qu'on ne peut lui enlever qu'en le maintenant pendant longtemps à une température de + 200 degrés et en le laissant refroidir ensuite dans une cloche en présence d'acide sulfurique (2).

Marignac (3) l'a obtenu en cristaux assez nets en dissolvant le sel précipité dans l'ammoniaque et laissant évaporer lentement la dissolution. Il ne se forme pas de combinaison ammoniacale. Il constitue alors des lames rectangulaires très brillantes, dérivées d'un prisme rhomboïdal oblique largement tronqué sur les arêtes aiguës. L'angle de ces faces modifiantes sur les faces *m* est de 127° 30′ environ.

L'acide sulfureux ajouté à la dissolution ammoniacale de ce sel produit de l'acide sulfurique et de l'iodure d'argent.

Analyses.

	Calculé pour AgO,IO^5.	Trouvé.					
		Stas.	Benckiser.	Rammelsberg.	Millon.	Ladenburg.	Marignac.
AgI	83,0253	83,0253	82,17	83,839	82,95	83,13	82,66
O	16,9747	16,9747	»	16,161	»	»	»
	100,0000	100,0000		100,000			

(1) Gay-Lussac (1814), *Ann. de chimie*, t. XCI; Benckiser, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XVII, p. 255.

(2) Millon, *Ann. chim. phys.* [3], t. IX, p. 400.

(3) *Ann. mines* [5], t. IX, p. 51.

En 1865, Ladenburg (1) a proposé l'emploi de l'iodate d'argent pour doser directement l'oxygène dans les matières organiques oxygénées. Le principe de la méthode repose sur l'action d'un mélange d'iodate d'argent pur et d'acide sulfurique en excès sur la substance organique. A froid il n'y a pas d'action. Mais, si l'on chauffe à 200 degrés dans un tube de verre scellé à la lampe, l'oxygène fourni par l'iodate brûle la matière organique, et l'on obtient de l'acide carbonique et de l'eau. Il reste de l'iodate d'argent en excès, dont la proportion est évaluée en traitant par l'acide chlorhydrique et recueillant le chlore mis en liberté dans une dissolution d'iodure de potassium, l'iode devenu libre étant titré au moyen de l'acide sulfureux. Connaissant la quantité totale d'iodate d'argent employé, on en déduit par différence la quantité changée en iodure, et par suite l'oxygène fourni à la matière organique pour contribuer à la transformation de son carbone et de son hydrogène en acide carbonique et en eau. L'acide carbonique est dosé après l'expérience en ouvrant le tube, qui doit avoir été taré préalablement, et laissant échapper l'acide carbonique, puis en enlevant les dernières traces de ce gaz par le vide et pesant de nouveau le tube plein d'air. On a ainsi le poids d'acide carbonique, et par suite de carbone. Or, les trois quantités x du carbone, y d'hydrogène et z d'oxygène de la matière à analyser (en centièmes) sont liées entre elles par les trois équations :

$$x = \mathrm{A} \times \frac{3}{11}$$
$$y = \mathrm{B} \times \frac{1}{9}$$
$$z = \mathrm{A} \times \frac{8}{11} + \mathrm{B}\frac{8}{9} - \mathrm{D}.$$

On a d'ailleurs :

$$y = 100 - (x + z).$$

A est l'acide carbonique, B l'eau que fournirait la combustion, D le complément d'oxygène à fournir à la matière pour la brûler complètement. On peut facilement déduire la valeur des inconnues de ces équations.

Il ne semble pas que ce procédé de dosage se soit beaucoup répandu.

PERIODATES D'ARGENT.

On connaît un certain nombre de periodates d'argent anhydres qui diffèrent par les rapports de l'oxyde d'argent à l'acide hyperiodique et deux periodates hydratés :

$5AgO,IO^7$.
$4AgO,IO^7$.
$3AgO,IO^7$.
$2\,1/2\,AgO,IO^7$ ou $5AgO,2IO^7$.
$2AgO,IO^7$.
$2AgO,IO^7,HO$.
$2AgO,IO^7,3HO$.
AgO,IO^7.

(1) *Ann Chem. Pharm.*, t. CXXXV, p. 1.

a. — $5 AgO,IO^7$.

Cet iodate basique est anhydre; c'est une poudre brune que Rammelsberg (1) obtient en précipitant un periodate alcalin par l'azotate d'argent et en ayant soin que la liqueur soit presque neutre ou très peu acide.

Il se décompose par la chaleur en donnant un résidu qui contient $AgI + 4 Ag$.

Analyse.

	Calculé pour $5 AgO,IO^7$.	Trouvé. Ihre.	Rammelsberg. I.	II.	III.
	—	—			
Ag.......	70,77	70,35 }	87,24	87,42	88,20
IO	16,65	16,74 }			
O........	12,58	12,72			
	100,00	99,81			

b. — $4 AgO,IO^7$.

D'après Lautsch (2), cet iodate basique s'obtient lorsqu'on dissout dans l'acide azotique le composé jaune $2 AgO,IO^7,3 HO$, et qu'on ajoute de l'ammoniaque. Il se forme un précipité brun, soluble dans un excès d'ammoniaque ou d'acide. Ce sel peut être isolé lorsqu'on a soin de neutraliser exactement par l'ammoniaque la dissolution azotique.

Analyse.

	Calculé pour $4 AgO,IO^7$.	Trouvé. I.	II.
	—	—	—
Ag	66,77	66,29	66,16
I...............	19,63	19,93	19,00
O	13,60	13,63	13,56
	100,00	99,85	98,72

c. — $3 AgO,IO^7$.

Ce sel a été obtenu par Fernlunde (3), par l'action du periodate de soude sur le nitrate d'argent. Il est moins bien connu que les autres periodates d'argent.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
Ag..................	61,03	60,93
I....................	23,90	»
O....................	15,07	15,38
	100,00	

(1) *Ann. Phys. u. Chem.*, t. CXXXIV, p. 386.
(2) *J. f. prakt. Chem.*, t. C, p. 65, et *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 31
(3) *Jahresber.*, 1867, p. 166.

d. — 2,5 AgO,IO^7 ou 5 $AgO,2IO^7$.

Lautsch l'a préparé en arrosant directement le periodate de soude bibasique $Na^2O^2,IO^7,3HO$ avec de l'azotate d'argent. Il se forme une poudre anhydre brune, qui devient presque noire par l'ébullition. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$2(Na^2O^2,IO^7,3HO) + 5(AgO,AzO^5)$$
$$= 5AgO,2IO^7 + 4(NaO,AzO^5) + 5HO + AzO^5,HO,$$

avec mise en liberté d'acide azotique.

Analyse.

	Calculé pour 5 $AgO,2IO^7$.	Trouvé (7 analyses).
Ag	57,08	De 56,21 à 57,66
I	26,85	De 26,18 à 27,08
O	16,07	
	100,00	

e. — 2 AgO,IO^7 hydratés (avec HO et 3 HO).

Ces deux composés ont été principalement étudiés par Magnus et Ammermüller (1).

Lorsqu'on dissout un periodate alcalin dans de l'acide nitrique étendu et qu'on précipite la dissolution par l'azotate d'argent, il se forme un précipité bien homogène, d'un jaune clair tirant sur le verdâtre, qu'on peut dissoudre dans l'acide nitrique faible ; on obtient ensuite, par évaporation, de petits cristaux brillants, de couleur jaune-paille, solubles dans un excès d'acide azotique et dans l'ammoniaque. Ce sont des rhomboèdres de 74 degrés, se colorant à la lumière, dont la formule est $2AgO,IO^7 + 3HO$. Par dessiccation à 100 degrés, on peut enlever à ce sel hydraté 2 équivalents d'eau ; il fournit alors l'hydrate $2AgO,IO^7,HO$ sous forme d'une poudre noire qui donne dans le mortier une poussière rouge. Ce même sel rouge s'obtient aussi au premier moment de la précipitation du periodate de soude par l'azotate d'argent, mais il se transforme rapidement en sel jaune. Le moyen le plus sûr de le préparer pur consiste à traiter le sel jaune par l'eau chaude.

Ces 2 hydrates perdent complètement l'eau qu'ils contiennent à 110 degrés ; à une température plus élevée, ils dégagent la totalité de leur oxygène et laissent un résidu contenant AgI + Ag.

(1) *Ann. chim. phys.* [2], t. LIII, p. 92.

Analyses.

$2AgO,IO^7 + 3HO$ (sel jaune).

	Calculé pour la formule,	Trouvé.			
		Magnus et Ammermüller.			Rammelsberg.
	—	I.	II.	III.	—
Ag........	48,87 }	77,506	78,091	46,96	
I..........	28,73 }				
O.........	16,29	16,659	16,847	»	
HO........	6,11	6,166	5,278	»	5,54
	100,00	100,329	100,216		

$2AgO,IO^7 + HO$ (sel rouge).

	Calculé.	Trouvé.		
		Magnus et Ammermüller.		Rammelsberg.
	—	I.	II.	—
Ag........	50,94 }	80,436	50,08	82,40
I..........	29,96 }			
O.	16,98	17,247	»	»
HO........	2,12	1,950	»	1,90
	10,00	99,633		

f. — AgO,IO^7.

On l'obtient en dissolvant le sel jaune hydraté précédent dans l'acide nitrique à peu près jusqu'à refus, et faisant évaporer la liqueur à chaud. Le sel neutre se sépare alors en cristaux jaune orangé, dont la formule est AgO,IO^7. Il est anhydre.

Lorsqu'on le chauffe, il se décompose tout d'abord en donnant, vers 175 degrés, de l'oxygène et de l'iodate d'argent AgO,IO^5; puis l'iodate lui-même se décompose en fournissant de l'oxygène et de l'iodure d'argent.

Ce sel neutre est décomposé par l'eau en sel basique et acide periodique. Lorsqu'on arrose les cristaux avec de l'eau froide, ils se détruisent en fournissant le sel jaune $2AgO,IO^7 + 3HO$; si l'on emploie de l'eau chaude, il se forme du sel rouge moins hydraté $2AgO,IO^7,HO$. Dans les deux cas, l'eau enlève de l'acide periodique. C'est même la meilleure manière d'obtenir une dissolution de cet acide à l'état de pureté.

Le sel neutre se dissout dans l'acide azotique, et la liqueur le laisse déposer en cristaux par évaporation à chaud.

Analyse.

	Calculé pour AgO,IO^7.	Trouvé.
	—	—
AgI................	78,59	78,578
O..................	21,41	21,249
	100,00	99,827

OUTREMER D'ARGENT.

D'après Unger (1), l'outremer bleu de soude, chauffé pendant longtemps avec une dissolution concentrée d'azotate d'argent à 100 degrés, se transforme en une poudre verte. L'outremer primitif a alors perdu la moitié du sodium qu'il contenait, et ce métal a été remplacé par une quantité équivalente d'argent.

Cependant, suivant Ch. Heumann (2), ce produit vert n'est pas homogène et contient des particules d'argent métallique. Ce dernier savant préfère opérer la réaction en vase clos à 120 degrés. On obtient alors une poudre jaune bien homogène ; la réaction est complète en quelques heures, et tout le sodium est remplacé par de l'argent. De Forcrand et Ballin (3), en répétant ces expériences avec un outremer de soude de l'usine Guimet, ont obtenu des résultats analogues, sauf que des aiguilles cristallines de nitrite d'argent se forment dans les tubes, probablement par suite de l'oxydation d'une partie du soufre de l'outremer, et que ces tubes contiennent du bioxyde d'azote sous pression. Ces différences s'expliquent aisément si l'on tient compte de la différence de composition des matières premières. Dans tous les cas, le produit obtenu en vase clos à 120 degrés a la composition d'un outremer d'argent (de 46,63 à 48 pour 100 d'argent) et ne contient plus de sodium. Il est, comme tous les outremers, attaquable par les acides étendus avec dégagement d'acide sulfhydrique.

Il permet d'obtenir facilement des outremers de différents métaux ou de régénérer l'outremer primitif de soude. Il suffit de chauffer ce produit avec des chlorures, soit en vase ouvert et par voie humide, soit par voie sèche, en l'absence de l'eau, et à une température qui ne doit pas atteindre celle où l'outremer nouveau se décompose. En présence de l'eau à 100 degrés, on enlève seulement les trois quarts de l'argent qui est remplacé par une quantité équivalente de sodium ; par voie sèche, on enlève complètement l'argent et on régénère l'outremer de sodium.

Si l'on opère avec d'autres chlorures, on obtient de la même manière des outremers nouveaux :

Celui de potassium, en chauffant à sec l'outremer d'argent avec le chlorure de potassium, séparant par le filtre le produit obtenu et le traitant de nouveau. Il faut chauffer entre 300 et 400 degrés, et ne pas dépasser cette dernière température, qui est celle à laquelle l'outremer de potassium se décompose. L'outremer de potassium est bleu comme celui de sodium.

Chauffé avec le chlorure de rubidium, l'outremer d'argent donne aussi un outremer de rubidium bleu.

On obtient de la même manière un outremer de baryum brun jaunâtre, un outremer de magnésium gris, un outremer de zinc violet. Dans presque tous les cas, il est nécessaire de laver le produit, d'éliminer le chlorure d'argent formé après une première opération, et de la répéter une seconde fois si l'on veut

(1) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CCVI, p. 371.
(2) *Berichte*, t. X, p. 991.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 112.

obtenir un outremer complètement exempt d'argent, parce que la réaction est limitée par une combinaison inverse du chlorure d'argent et de l'outremer obtenu avec production d'outremer d'argent.

Enfin, on peut également obtenir des outremers organiques en chauffant en vase clos l'outremer d'argent avec du chlorure d'éthyle ou des iodures d'ammonium organiques. L'argent est encore éliminé à l'état de chlorure ou d'iodure.

Tous ces outremers nouveaux présentent les mêmes propriétés générales que l'outremer de sodium primitif; notamment ils se décomposent par l'action des acides étendus en donnant de l'acide sulfhydrique et une masse de silice gélatineuse, et ils régénèrent de l'outremer de sodium bleu lorsqu'on les chauffe avec le chlorure de ce métal.

ADDITIONS AUX SELS OXYGÉNÉS.

SULFO-SELS D'ARGENT.

Parmi les sulfures métalliques, le sulfure d'argent est une des sulfo-bases les plus énergiques. Il se combine avec d'autres sulfures qui jouent le rôle de sulfacides pour former des combinaisons que l'on peut considérer comme de véritables sels dans lesquels l'oxygène est remplacé par du soufre. Berzelius a étudié un certain nombre de ces composés; nous empruntons presque textuellement à son *Traité de chimie* (1847, t. IV, p. 296 et suiv.) ce que nous savons sur ces corps.

Hyposulfophosphite argentique, AgS,PhS ou Ag^2S^2,Ph^2S^2.— On le prépare en chauffant un mélange d'argent très divisé et de protosulfure de phosphore dans un courant d'hydrogène. La combinaison s'effectue avec beaucoup de violence, et une partie du protosulfure de phosphore est entraînée. On ne pourrait pas combiner directement le sulfure d'argent et le sulfure de phosphore, et l'argent dont on se sert doit être très divisé. C'est un corps noir, qui donne une poudre brune teintée de violet.

L'acide azotique de 1,22 de densité l'attaque si difficilement, même à chaud, qu'il dissout l'argent métallique qui pourrait s'y trouver à l'état de simple mélange, sans altérer sensiblement le composé; c'est même un moyen commode de le purifier.

Au rouge sombre, il fond en une masse pâteuse et boursouflée; il passe du protosulfure de phosphore, et, si l'on atteint le rouge, il reste du sulfure d'argent poreux et pur.

Analyse.

	Calculé pour AgS,PhS.	Trouvé.
Ag..................	63,16	63,76
Ph..................	18,13	18,00
S..................	18,71	18,25
	100,00	100,01

Sulfophosphate argentique, Ag^2S^2,PhS^5. — Ce corps s'obtient en mélangeant exactement 1 équivalent du composé précédent avec 4 équivalents de soufre, et chauffant à l'abri de l'air jusqu'à fusion. La masse refroidie est jaune orange, avec une teinte rougeâtre ; sa cassure ne présente aucun indice de cristallisation. Il donne une poudre d'un très beau jaune foncé.

Sulfophosphite argentique, Ag^2S^2,PhS^3. — On le prépare comme le précédent, mais en employant seulement 2 équivalents de soufre. La masse refroidie est grise et donne une poudre jaune clair très colorante. Il se dissout facilement dans l'acide nitrique étendu, qui sépare une très petite quantité de soufre insoluble.

Analyse.

	Calculé pour Ag^2S^2,PhS^3.	Trouvé.
Ag	66,06	66,30
Ph	9,48	8,24
S	24,46	25,48
	100,00	100,02

Hyposulfophosphite argentique monobasique, Ag^2S^2,PhS ou $AgS,PhS + AgS$. — On l'obtient en chauffant du sulfophosphate ou du sulfophosphite d'argent jusqu'au rouge sombre. On arrête l'opération lorsqu'il ne se forme plus de sublimé de soufre. Il reste une poudre brun foncé dont l'acide nitrique enlève la moitié du sulfure d'argent.

Sulfocarbonate d'argent, AgS,CS^2. — On le prépare par double décomposition ; il forme un précipité brun foncé, soluble en brun foncé dans un excès de sulfocarbonate de potasse. A l'état sec, il est noir, brillant, difficile à pulvériser. Par la distillation, il fournit des traces de sulfure de carbone, une quantité notable de soufre et un résidu de sulfure d'argent mélangé de charbon.

Sulfotellurite d'argent, $3AgS,2TeS^2$.—Précipité noir volumineux qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Soumis à la distillation, il donne du soufre et laisse un globule métallique fondu, d'un gris plombé, qui paraît être du tellurure d'argent.

Sulfarsénite d'argent, Ag^2S^2,AsS^3. — Préparé par double décomposition. Il forme un précipité brun clair qui, dans les premiers instants, est transparent, mais qui se rassemble ensuite en masse et devient noir. Par la distillation, il abandonne du trisulfure d'arsenic en formant un corps dont la composition est probablement voisine de celle de la *proustite* $3AgS,AsS^3$. Berzelius a aussi obtenu un sulfarsénite à 5 équivalents de sulfure d'argent en excès, $AgS,AsS^3 + 5AgS$, en mélangeant une dissolution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque avec un bisulfarsénite.

Sulfarséniate d'argent, Ag^2S^2,AsO^5. — C'est un précipité brun foncé, qui paraît être au début en dissolution dans la liqueur. Il se rassemble ensuite, se

tasse au fond du vase comme un corps pesant et devient noir. Desséché, il forme une masse noire dont la poussière est brune. Chauffé à l'abri de l'air, il ne donne ni soufre ni sulfure d'arsenic et fond, au rouge-cerise, en un globule métallique gris et brillant, sans dégager aucun produit volatil. Ce globule est malléable. Chauffé en présence de l'air, il donne un résidu de sulfure d'argent, et le sulfure d'arsenic est éliminé et brûlé.

Sulfoantimonite d'argent, AgS,SbS^3. — C'est le minerai d'argent désigné sous le nom de *miargyrite*. Il est noir et sa poussière est rouge.

Sulfoantimonite d'argent bibasique, $AgS,SbS^3 + 2AgS$ ou $3AgS,SbS^3$. — C'est un des plus beaux minerais d'argent, l'*argyrythrose*, isomorphe de la proustite, rouge-rubis foncé, cristallisé en rhomboèdres.

Sulfoantimonite pentabasique, $AgS,SbS^3 + 5AgS$ ou $3AgS,SbS^3 + 3AgS$.

Sulfoantimonite octobasique, $AgS,SbS^3 + 8AgS$ ou $3AgS,SbS^3 + 6AgS$. — Ce sont des minerais d'argent que l'on rencontre dans la nature, soit isolés, soit combinés avec d'autres sulfures.

Sulfoantimoniate d'argent, $3AgS,SbS^5$. — On l'obtient par double décomposition. Le précipité est brun foncé et insoluble. La potasse caustique le décompose en éliminant le sulfure d'antimoine et laissant un résidu de sulfure d'argent. A la distillation, il donne du soufre et laisse un résidu d'antimoniure d'argent Ag^3Sb.

Sulfomolybdate d'argent, AgS,MoS^3. — Précipité noir qui, après dessiccation, donne une rayure éclatante, d'un gris plombé.

Hypersulfomolybdate d'argent, AgS,MoS^4. — Masse noire donnant une poudre d'un brun foncé.

Sulfotungstate d'argent, AgS,WS^3. — Précipité brun foncé, qui devient noir en peu de temps. A la distillation, il donne du soufre et fournit un corps brillant d'un gris plombé, qui est probablement un composé d'argent et de tungstène AgW.

CHAPITRE XI

ANALYSE

L'argent forme deux séries de sels, ceux de sous-oxyde Ag^2O, et ceux de protoxyde AgO.

La première est peu nombreuse; nous avons indiqué les circonstances dans lesquelles ces corps peuvent prendre naissance. Ce sont des composés peu stables, bruns ou noirs, dont la solution aqueuse est d'un rouge vineux. Ces composés se reconnaîtront presque toujours à leur couleur, surtout si l'on ajoute que, lorsqu'on les calcine modérément dans une capsule de porcelaine, et que l'on reprend le résidu par l'acide azotique, il se forme de l'azotate de protoxyde d'argent soluble et incolore, dans lequel il sera toujours facile de caractériser et de doser l'argent.

Nous ne nous occuperons donc que des sels de protoxyde d'argent qui forment, comme nous l'avons vu, une série saline très nombreuse et très bien connue.

Comme nous pouvons nous proposer soit de caractériser l'argent, soit d'en déterminer la quantité, nous devons étudier successivement :

L'analyse qualitative ;

Et l'analyse quantitative.

I. — ANALYSE QUALITATIVE.

Les sels de protoxyde d'argent sont incolores par eux-mêmes, en général solubles, vénéneux, et doués, lorsqu'ils sont solubles, d'une saveur métallique désagréable. Ceux d'entre eux qui ne contiennent pas d'excès d'acide sont neutres aux réactifs colorés.

Ils noircissent plus ou moins rapidement lorsqu'on les expose à la lumière ; ils sont alors réduits superficiellement. Ils se décomposent pour la plupart à la chaleur rouge, en laissant un résidu d'argent métallique.

Beaucoup de métaux, tels que l'aluminium, le fer, le zinc, le cuivre, déplacent l'argent de ses combinaisons. Ces sels sont également réduits par les acides formique, phosphoreux et hypophosphoreux, les sels de protoxyde de fer (notamment l'acétate), le protochlorure d'étain en excès et le formiate de soude, surtout à chaud. Un grand nombre de substances organiques provoquent aussi le dépôt d'argent métallique, et souvent ce dépôt affecte l'apparence d'une couche miroitante et brillante (huiles essentielles, tartrate d'ammoniaque, aldéhyde). Ce caractère est souvent utilisé en analyse. L'hydrogène pur paraît même réduire

certains sels d'argent, l'acétate par exemple, mais la réaction est moins nette que les précédentes.

Au chalumeau, dans la flamme intérieure, les sels d'argent, mélangés de carbonate de soude sec, donnent, dans la cavité du charbon, des globules métalliques, blancs, brillants et ductiles, qui se dissolvent dans l'acide azotique. En même temps, il se forme un très faible enduit rouge foncé; toutefois cet enduit peut ne pas se produire. La réduction sur les baguettes de charbon est aussi très sensible.

A l'exception de l'hyposulfite, les sels d'argent, même très dilués, sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures solubles. Le chlorure d'argent qui prend ainsi naissance est blanc caillebotté, très soluble dans l'ammoniaque, et insoluble dans l'acide nitrique à froid et à chaud; il devient assez rapidement violet, puis noir à la lumière en perdant un peu de chlore. C'est le caractère distinctif le plus sensible des sels d'argent. Lorsque les liqueurs sont très étendues, elles deviennent seulement au début un peu laiteuses, avec une teinte blanc bleuâtre, mais en les abandonnant au repos dans un lieu chaud, le chlorure d'argent se précipite.

A la vérité, les sels de plomb et de protoxyde de mercure se comportent d'une manière analogue et donnent avec l'acide chlorydrique ou les chlorures solubles des précipités blancs de chlorure. Mais le chlorure de plomb est cristallin, soluble dans 33 fois son poids d'eau bouillante, et insoluble dans l'ammoniaque. Quant au protochlorure de mercure, l'ammoniaque le noircit sans le dissoudre.

Les autres réactifs ordinairement employés en analyse qualitative donnent les phénomènes suivants:

Acide sulfhydrique. — Précipité noir de sulfure, insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure de potassium. Ce précipité est facilement décomposé par l'acide azotique bouillant qui le dissout avec dépôt de soufre.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Même précipité, insoluble dans un excès de réactif.

Potasse et soude. — Précipité brun clair d'oxyde, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Même précipité, soluble dans un excès de réactif. La présence des sels ammoniacaux peut empêcher la formation de ce précipité. — Les liqueurs acides ne précipitent pas la soude, la potasse, et l'ammoniaque, tant qu'elles ne sont pas neutralisées.

Carbonates alcalins et carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc jaunâtre de carbonate d'argent anhydre insoluble dans un excès de carbonate de potasse ou de soude, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

Bromure de potassium. — Précipité blanc légèrement jaunâtre, insoluble dans les acides, moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent.

Iodure de potassium. — Précipité jaunâtre d'iodure d'argent, insoluble dans les acides, et très peu soluble dans l'ammoniaque.

Cyanure de potassium. — Précipité blanc, caséeux, de cyanure d'argent, insoluble dans les acides étendus. Un excès de réactif le dissout; la liqueur obtenue est précipitée en blanc (cyanure d'argent) par les acides, et en noir (sulfure d'argent) par l'addition de sulfhydrate d'ammoniaque. Le cyanure d'argent sec donne par la chaleur du cyanogène qui brûle avec une flamme pourpre.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc.

Ferricyanure de potassium. — Précipité brun rouge.

Phosphate de soude ordinaire. — Précipité jaune de phosphate tribasique d'argent, dans les dissolutions neutres. La liqueur devient acide. Le précipité est très soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque, insoluble dans un excès de réactif.

Pyrophosphate de soude. — Précipité blanc.

Chromate neutre de potasse. — Précipité pourpre foncé dans les dissolutions neutres pas trop étendues. Ce précipité est très soluble dans l'ammoniaque, l'acide azotique et l'hyposulfite de soude.

Hyposulfite de soude. — Précipité blanc, très soluble dans un excès de réactif. Ce sel dissout la plupart des sels d'argent insolubles dans l'eau, et la dissolution n'est plus précipitée par les réactifs ordinaires, sauf par les sulfures alcalins.

Réactions spectrales. — Les sels d'argent portés dans la flamme d'un bec Bunsen ne donnent pas au spectroscope de raies particulières. Il en est de même

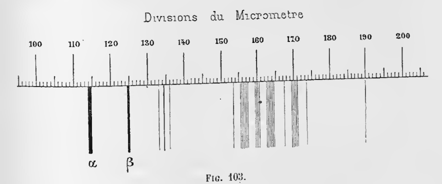


Fig. 103.

si l'on fait éclater une étincelle d'induction faible entre deux fragments d'argent métallique. Cependant, dans ce dernier cas, si l'on augmente la puissance de l'étincelle, ou bien si l'argent est divisé, on voit deux raies brillantes dont les longueurs d'onde sont 546,4 et 520,8. Ces raies sont vertes, assez voisines; la première est plus forte que l'autre.

On peut observer un très beau spectre de l'argent en faisant éclater une étincelle d'induction à la surface d'une dissolution d'azotate d'argent, suivant le procédé de Lecoq de Boisbaudran (1).

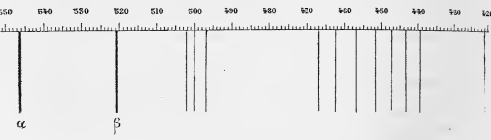


Fig. 104.

Spectre de l'azotate d'argent. Dissolution aqueuse et étincelle, d'après Lecoq de Boisbaudran.

On obtient alors le spectre de la figure 103 qui présente, d'après Lecoq de Boisbaudran, les raies suivantes:

Division du micromètre.	Observations.	Longueurs d'onde.	
α... 114,00		546,4	Étroite, très forte.
β... 124,40		520,8	Étroite, très forte, mais un peu moins que α.
132,20	(Environ commencement de la bande).		Groupe de raies faibles.
133,05	(Raie).	502,2	
134,33	(Raie).	499,7	
135,83	(Raie).	496,8	
136,25	(Environ fin de la bande).		
153,38		466,9	
156,55		462,2	
160,25		457,0	
164,03		451,8	
167,20		447,5	
170,30		443,4	
173,28		439,6	
190,00		420,8	

Toutes ces dernières raies sont bleues ou violettes, et faibles. Plusieurs sont des bandes un peu larges dont les bords manquent de netteté.

Les raies les plus caractéristiques de l'azotate d'argent sont les deux premières, situées dans le vert α et β.

(1) *Spectres lumineux*, p. 168.

II. — ANALYSE QUANTITATIVE (1).

Les sels d'argent insolubles dans l'eau et l'argent métallique doivent être préalablement dissous dans l'acide azotique. Le plus souvent il suffit d'employer l'acide azotique étendu ; cependant, pour le sulfure d'argent, on doit prendre l'acide azotique concentré et bouillant. En outre, le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent ne sont solubles ni dans l'eau ni dans l'acide azotique. Dans certains cas on peut y doser l'argent sans les mettre en dissolution : le chlorure, en le dissolvant dans l'ammoniaque, filtrant, précipitant de nouveau par un acide, et pesant le chlorure pur ; le bromure et l'iodure, en déplaçant le brome et l'iode par le chlore et appréciant la perte de poids. Mais ces opérations ne sont relativement simples que si les corps qu'on analyse ne contiennent pas d'autres sels d'argent et même s'ils ne contiennent qu'un seul de ces trois composés. Dans le cas contraire, on doit les dissoudre préalablement. A cet effet, on les pulvérise et on les laisse digérer dans l'eau avec un peu de zinc, de cadmium ou de fer, et de l'acide sulfurique étendu. Ces métaux réduisent l'argent, qui forme une boue métallique. On la lave d'abord à l'acide sulfurique étendu, puis à l'eau pure, et on la dissout dans l'acide azotique étendu.

Les procédés d'analyse de l'argent dissous se rapportent à deux types différents. On peut opérer par les pesées ou par les liqueurs titrées.

1° PAR LES PESÉES.

Un poids connu du corps contenant de l'argent étant dissous dans l'eau ou dans l'acide azotique, les procédés du dosage par les pesées consistent toujours à précipiter le métal de manière que la combinaison obtenue soit insoluble, qu'elle ait une composition bien connue et qu'elle puisse être desséchée et pesée sans altération. De son poids on conclut celui de l'argent. Dans certains cas, c'est l'argent lui-même qui est isolé et pesé.

Les divers états sous lesquels on pèse l'argent sont :

a. Le chlorure ;
b. Le sulfure ;
c. Le cyanure ;
d. L'argent métallique.

La première méthode s'applique à tous les composés d'argent sans exception, les deux suivantes à tous ceux qui sont solubles dans l'eau ou dans l'acide azotique, la dernière seulement à l'oxyde, aux chlorure, bromure, iodure et sulfure, et à un certain nombre de sels à acide volatil ou organique.

(1) La plupart des indications relatives à l'analyse quantitative de l'argent sont empruntées au *Traité de chimie analytique* de Rose ou à celui de Frésénius.

a. *Dosage de l'argent à l'état de chlorure.*

Ce dosage peut se faire par voie humide ou par voie sèche.

α. Par voie humide. — C'est le cas le plus général.

La liqueur étendue, contenant un poids connu de sel d'argent, est chauffée avec un peu d'acide azotique presque jusqu'à l'ébullition. On y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, en évitant d'en ajouter un grand excès dans lequel le chlorure d'argent serait un peu soluble. Au début, la liqueur est laiteuse; mais, si l'on continue de chauffer, le précipité se rassemble en gros grumeaux et le liquide devient clair. Il faut éviter de maintenir le vase trop longtemps à une vive lumière pour que le chlorure d'argent ne se colore pas. Lorsqu'il est bien rassemblé, on verse le liquide clair surnageant sur un filtre, puis peu à peu tout le précipité qu'on enlève complètement du vase et qu'on lave sur le filtre à l'eau distillée chaude additionnée au début d'un peu d'acide azotique. Après avoir bien rassemblé le chlorure au fond du filtre et desséché à 100 degrés, on fait tomber aussi complètement que possible le précipité dans une petite capsule de porcelaine tarée. Le filtre retenant toujours un peu de chlorure, on l'incinère séparément en suivant un des procédés indiqués dans les ouvrages d'analyse chimique. Un des meilleurs consiste à le replier sur lui-même plusieurs fois, et à entourer le cylindre ainsi formé d'un gros fil de platine; on porte ainsi le filtre dans la flamme d'un bec Bunsen au-dessus de la capsule contenant déjà la plus grande partie du précipité. Le papier du filtre forme, après l'incinération, une cendre légère qui conserve sa forme et qui retient quelques parcelles de chlorure. On fait tomber cette cendre dans la capsule en déroulant le fil de platine, et on chauffe avec précaution le chlorure de manière à le fondre seulement sur les bords pour le rendre bien anhydre; une plus forte calcination pourrait le volatiliser en partie. Après refroidissement, on pèse de nouveau la capsule.

On déduira du poids trouvé pour le chlorure d'argent celui que représentent les cendres du filtre. Si l'on fait usage des filtres lavés à l'acide fluorhydrique, qui sont maintenant si répandus, on pourra même négliger le poids des cendres pour les petits filtres, ce poids atteignant à peine quelques dixièmes de milligramme. Le poids du chlorure d'argent obtenu multiplié par 0,75276 donne le poids d'argent.

Dans les analyses très exactes, on doit aussi tenir compte de ce fait que les parcelles du chlorure d'argent retenues par le filtre sont en partie réduites pendant l'incinération par le charbon du filtre. Il faut alors, avant de chauffer le contenu de la capsule, y ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et évaporer à sec; les globules de chlorure fondu, qui avaient été réduits à la surface, sont ainsi transformés de nouveau en chlorure. Cependant on doit remarquer que cette complication, indispensable pour la pesée du bromure ou de l'iodure, peut ici être évitée dans presque tous les cas, parce que l'équivalent du chlore n'est que le tiers de celui de l'argent et que par conséquent l'erreur commise atteint seulement le quart au plus du chlorure transformé. On peut d'ail-

leurs diminuer encore cette cause d'erreur en détachant plus complètement le précipité du filtre avant l'incinération.

L'analyse terminée, on retire facilement le chlorure de la capsule en y ajoutant un fragment de zinc et quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; la masse fondue se détache alors aisément.

Cette méthode, qui est tout à fait générale, donne des résultats excellents. Il faut cependant savoir que la présence de certains acides ou de certains sels dans la liqueur primitive rendrait le chlorure d'argent un peu soluble et par conséquent ferait trouver un poids d'argent trop faible. Pour s'assurer que cette unique cause d'erreur a été évitée, il est bon, avant de jeter les liquides clairs qui ont passé à travers le filtre, de les essayer avec l'acide sulfhydrique.

Dans le cas où l'on aurait affaire à du chlorure d'argent mélangé d'autres corps insolubles dans l'ammoniaque, il suffirait de faire digérer la matière pulvérisée avec un excès d'ammoniaque, de décanter, de laver et de précipiter le chlorure d'argent pur en ajoutant au liquide alcalin un excès d'acide azotique. On achèverait l'analyse comme précédemment.

β. *Par voie sèche.* — Cette méthode ne s'applique guère que pour l'analyse du bromure et de l'iodure d'argent.

On place la matière sèche dans un tube en verre à boule disposé horizontalement, et on y fait passer un courant de chlore sec, en chauffant légèrement jusqu'à la fusion que l'on maintient pendant un quart d'heure en agitant. On détache ensuite le tube, et, après refroidissement, on remplace le chlore par de l'air. La différence du poids de ce tube correspond à la substitution du chlore au brome ou du chlore à l'iode dans le bromure ou iodure d'argent.

Cependant, pour être certain que la substitution a été complète, on doit recommencer l'opération et constater que la troisième pesée donne le même résultat que la seconde. Il est facile d'en conclure la quantité de brome ou d'iode et par suite le poids de l'argent.

b. *Dosage de l'argent à l'état de sulfure.*

Un courant d'hydrogène sulfuré précipite complètement, à l'état de sulfure, l'argent de ses dissolutions. Ce corps se rassemble bien lorsque la liqueur est un peu acide. Cependant on doit éviter la présence d'une trop grande quantité d'acide libre qui provoquerait la formation d'un peu de soufre. On laisse le précipité se déposer à l'abri de l'air, puis on le reçoit sur un filtre pesé, on le lave, on sèche à 100 degrés et on pèse.

Cette méthode peut donner des résultats très exacts; cependant elle comporte plus de causes d'erreur que la première. L'une d'elles est due à la formation possible d'un peu de soufre précipité dont le poids augmente celui du sulfure d'argent. Une autre cause d'erreur tient à l'emploi du filtre taré.

On peut toujours s'assurer que le précipité est exempt de soufre par un lavage au sulfure de carbone pur. Ce liquide, après avoir passé sur le filtre, doit être volatil sans résidu.

c. *Dosage de l'argent à l'état de cyanure.*

On traite la liqueur neutre ou acide par le cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité formé soit de nouveau dissous dans l'excès de réactif. Puis on ajoute de l'acide azotique en léger excès et on chauffe à une douce chaleur. Le cyanure d'argent se dépose peu à peu. On le recueille sur un filtre pesé, on le lave, on sèche à 100 degrés et on pèse.

d. *Dosage de l'argent à l'état d'argent métallique.*

On peut opérer par voie humide ou par voie sèche.

α. *Par voie humide.* — On évapore d'abord la solution d'argent, en ajoutant de l'acide sulfurique si elle est azotique, comme c'est le cas le plus commun. On dissout ensuite le sulfate d'argent dans l'eau chaude, on verse la solution dans un creuset de porcelaine pesé et on y plonge une baguette de cadmium. L'argent déplacé se sépare facilement du cadmium, et se rassemble en une masse compacte. On chauffe ce dépôt avec la liqueur acide tant qu'il dégage de l'hydrogène, puis on lave par décantation avec de l'eau chaude, on sèche et on calcine.

On peut remplacer le cadmium par le zinc ; cependant ce dernier métal laisse souvent un résidu de plomb en se dissolvant dans l'acide sulfurique.

β. *Par voie sèche.* — C'est la méthode la plus simple lorsqu'on doit doser l'argent dans l'oxyde, le carbonate, ou un sel organique. Il suffit de calciner ces composés dans un creuset de porcelaine jusqu'à réduction complète. On doit seulement conduire lentement la calcination de certains sels organiques pour éviter les projections.

En outre, il est des sels très riches en carbone qui en retiennent un peu à l'état de mélange ou de carbure d'argent pendant la calcination. Les nombres obtenus peuvent donc être trop forts. Cependant, cette combinaison ne portant que sur une faible partie de l'argent, on peut presque toujours négliger cette cause d'erreur, surtout si l'on tient compte du faible équivalent du carbone comparé à celui de l'argent. D'ailleurs, il sera toujours possible de vérifier la pureté de l'argent obtenu comme résidu ; il doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique étendu.

On peut encore peser l'argent à l'état métallique lorsqu'on a du chlorure, du bromure ou du sulfure. On doit dans ce cas, en chauffer au rouge un poids connu dans un courant d'hydrogène sec et pur, jusqu'à ce que le poids ne varie plus. On emploie un creuset de porcelaine ou un tube à boule.

2° PAR LES LIQUEURS TITRÉES.

Ces dosages par liqueurs titrées sont très employés. On peut même dire que ces procédés sont toujours préférés aux précédents pour l'analyse des alliages usuels d'argent, notamment des alliages de cuivre et d'argent qui servent à la fabrication des monnaies, médailles et objets divers d'orfèvrerie. Les essayeurs des monnaies et des bureaux de garantie les emploient à l'exclusion de tout autre parce qu'ils offrent une sécurité complète et ne comportent aucune cause d'erreur pour un opérateur habitué aux dosages volumétriques. En outre, ils sont d'une exécution très rapide, ce qui est un point important dans des essais de ce genre. Cependant les chimistes ont souvent recours aux méthodes précédentes, parce que les analyses volumétriques exigent la préparation préalable de liqueurs exactement titrées et un outillage plus compliqué. On conçoit que ce qui est un désavantage pour les uns est au contraire fort apprécié par les autres ; la préparation préalable de quantités considérables de liqueurs titrées est une garantie de plus pour les essayeurs dont les expériences sont ainsi plus facilement comparables.

Ces circonstances nous déterminent à ne pas traiter avec beaucoup de détails les méthodes de dosage de l'argent au moyen des liqueurs titrées. Nous y reviendrons, à propos des alliages monétaires et des alliages d'orfèvrerie, dans l'article des *Applications de l'argent*. Nous nous bornerons à indiquer ici le principe des deux méthodes principales.

a. *Méthode par le chlorure de sodium.*

On sait que 108 grammes d'argent (plus exactement 107^{gr},97 ou 107^{gr},66) sont précipités à l'état de chlorure par 58^{gr},46 de chlorure de sodium.

On commence par préparer deux liqueurs titrées dites :

Liqueur décime de chlorure de sodium, contenant 5^{gr},846 de chlorure de sodium pur par litre ;

Et *liqueur décime d'argent*, contenant 10^{gr},797 d'argent pur, ou 16^{gr},997 d'azotate d'argent par litre.

Ces deux liqueurs doivent se précipiter exactement l'une par l'autre à volumes égaux, de sorte qu'après le mélange une goutte de l'une ou de l'autre ne produit plus aucune précipitation.

La matière à analyser étant pesée, dissoute dans l'eau, et additionnée d'un peu d'acide nitrique pur, on la porte à une température de 60 à 70 degrés, au bain-marie, et on y ajoute peu à peu, à l'aide d'une burette, la liqueur décime salée, en agitant pour que le précipité se rassemble. Si l'on a dépassé un peu le point de précipitation exacte, on revient avec quelques gouttes de la liqueur décime d'argent contenue dans une autre burette.

Très souvent, pour saisir plus exactement le moment où l'argent est complètement précipité, on se sert comme indicateur du chromate neutre de potasse.

Dans ce cas, on neutralise la solution acide d'argent par un très léger excès de carbonate de soude bien exempt de chlorure, on ajoute un peu de chromate neutre de potasse qui forme du chromate d'argent rouge, puis la dissolution décime salée jusqu'à disparition de la couleur rouge.

b. *Méthode par l'iodure de potassium.*

D'après les indications de Hermann Vogel (1), on ajoute à la dissolution contenant de l'argent de l'iodure de potassium titré. Pour rendre la précision plus grande et permettre de saisir exactement l'instant où tout l'argent est précipité, il propose d'ajouter à la liqueur primitive de l'azotate de potasse acide ou bien de l'acide azotique contenant un peu d'acide azoteux, et de l'empois d'amidon. Dans ces conditions, tant qu'il reste de l'argent dans la liqueur, il est précipité soit par l'iodure de potassium, soit par l'iode devenu libre, d'après les équations :

$$KI + AgO,\ AzO^5 = KO,AzO^5 + AgI,$$
$$\text{et } 6\,I + 6(AgO,\ AzO^5) + 6\,HO = AgO,IO^5 + 5\,AgI + 6(AzO^5,HO),$$

de sorte que, dans les deux cas, 1 équivalent d'iode correspond à 1 équivalent d'argent. Mais, dès qu'il n'y a plus d'argent en solution, l'iodure de potassium que l'on ajoute, transformé toujours en partie en iode libre par l'acide azoteux, colore en bleu l'empois d'amidon.

Ce procédé n'est applicable que dans le cas où la liqueur ne contient pas de cuivre, ce qui limite beaucoup ses applications. Vogel l'avait recommandé principalement pour le dosage d'argent dans les liquides photographiques. Son avantage est la rapidité d'exécution. On prend ordinairement une liqueur d'iodure de potassium contenant $16^{gr},611$ d'iodure dans un litre; 1 centimètre cube correspond alors à 10 milligrammes d'argent.

Frésénius (2) a remarqué que ce procédé manque un peu d'exactitude : pour un même poids d'argent, il faut employer des quantités d'iodure de potassium un peu différentes suivant l'acidité de la liqueur. Il attribue ce défaut d'exactitude à la formation de l'iodate d'argent qui est d'autant moins insoluble que la liqueur est plus acide.

Pisani (3) a proposé une méthode fondée à peu près sur le même principe. On prépare une dissolution d'iodure d'amidon bleue en broyant ensemble de l'iode (2 grammes), de l'amidon (15 grammes) et un peu d'eau, et chauffant au bain-marie. On dissout le produit bleu foncé dans l'eau. Cette liqueur donne avec les dissolutions d'argent un précipité d'iodure et d'iodate, d'après la réaction :

$$6\,I + 6(AgO,AzO^5) + 6\,HO = AgO,IO^5 + 5\,AgI + 6(AzO^5,HO),$$

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. 124, p. 347.
(2) *Traité d'analyse quantitative*, 5e édit. fr., p. 261.
(3) *Ann. mines*, t. X, p. 83.

c'est-à-dire que 1 équivalent d'iode correspond à 1 équivalent d'argent. Lorsque tout l'iode a été ainsi employé, la liqueur se décolore.

La dissolution d'iodure d'amidon doit être titrée préalablement.

Cette méthode est assez exacte et convient surtout pour doser de petites quantités d'argent. Elle est cependant peu employée, et on ne voit pas pourquoi on la préférerait au procédé général de précipitation par le chlorure de sodium.

3° SÉPARATIONS.

On peut se proposer d'analyser des substances contenant à la fois plusieurs bases, parmi lesquelles l'oxyde d'argent. Il faut alors *séparer* chacune de ces bases et les doser par des opérations distinctes.

Ces manipulations, qui pour les autres métaux sont les plus délicates de l'analyse quantitative, ne présentent pas pour l'argent de difficultés spéciales, à cause de la grande insolubilité du chlorure d'argent qui permet de séparer aisément ce métal des autres.

On ne connaît, parmi les chlorures métalliques insolubles, que le chlorure de plomb et le sous-chlorure de mercure.

Le premier pourra toujours être séparé du chlorure d'argent lorsqu'il aura été précipité en même temps que lui, parce qu'il est notablement soluble dans l'eau chaude. Il suffira donc de laver à l'eau chaude le mélange des deux précipités jusqu'à ce que l'eau de lavage soit sans action sur l'hydrogène sulfuré.

Quant au sous-chlorure de mercure, il ne peut guère se précipiter en même temps que le chlorure d'argent, lorsque la liqueur primitive a été additionnée d'acide azotique qui transforme les sels de sous-oxyde de mercure en sels au maximum. Cependant, même dans ce cas, le chlorure d'argent se précipiterait en présence d'une liqueur contenant de l'azotate de bioxyde de mercure, et dans ces conditions il est un peu soluble. Pour opérer une séparation exacte, on commence par précipiter l'argent par l'acide chlorhydrique à la manière ordinaire, on le recueille sur un filtre, on le lave, on sèche et on pèse. Puis, dans la liqueur séparée, on précipite le mercure à l'état de sulfure et on pèse le sulfure. Enfin ce dernier précipité de sulfure est chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène. Dans ces conditions, le sulfure de mercure disparaît entièrement, tandis que le sulfure d'argent donne un résidu d'argent métallique. On pèsera donc ce résidu et on ajoute le poids d'argent ainsi trouvé à celui qu'on a obtenu par la précipitation et la pesée du chlorure.

Lorsque l'argent est contenu à l'état d'alliage, mélangé avec des métaux tels que le cuivre, le plomb, etc., la séparation s'effectue plus simplement encore, soit au moyen du procédé par liqueur titrée (chlorure de sodium), soit au moyen de la coupellation, par voie sèche. L'emploi de ces méthodes étant à peu près spécial aux analyses des alliages monétaires ou des plombs argentifères, nous nous en occuperons lorsque nous traiterons, dans le chapitre des *Applications*, de ces alliages.

Nous ferons aussi à ce moment l'étude des procédés industriels de séparation de l'or et de l'argent (affinage des métaux précieux).

4° ACTION PHYSIOLOGIQUE DES SELS D'ARGENT ET RECHERCHE TOXICOLOGIQUE.

Les sels solubles d'argent ont une saveur métallique tellement désagréable qu'on n'a jamais essayé de s'en servir dans une intention criminelle. Mais on a signalé de nombreux empoisonnements accidentels par suite de méprises commises soit avec des médicaments tels que la pierre infernale, soit avec les liqueurs argentiques qui servent pour la photographie ou pour l'argenture, soit enfin avec les encres servant à marquer le linge ou la dissolution ammoniacale d'azotate d'argent qui est employée pour la teinture des cheveux.

L'action physiologique de ces sels n'a pas été très bien étudiée, précisément parce que l'absorption de ces substances est toujours accompagnée de vomissements qui expulsent le toxique. Dans les cas très exceptionnels où ces empoisonnements ont eu une issue fatale, on a trouvé les parois intestinales et gastriques plus ou moins enflammées, et les parties inférieures du tube digestif grises. On admet que le sel d'argent peut pénétrer dans le sang et altérer l'hémoglobine.

Charcot, Ball et Vulpian désignent sous le nom d'*argyrisme* l'ensemble des effets produits par l'intoxication au moyen des sels d'argent par voie digestive. Ces savants distinguent trois périodes successives. Au début, l'action ne se manifeste que par un peu de gastralgie ou des coliques passagères, mais ces symptômes sont peu sensibles. Puis, à mesure que les doses se succèdent, on voit apparaître sur les gencives un liséré analogue à celui des saturnins. Cet effet caractérise la seconde période, et doit coïncider avec le commencement du dépôt de l'argent métallique dans les organes. Enfin, à une troisième phase de l'intoxication, la peau prend une coloration ardoisée particulière due au dépôt du métal dans le derme. Cette coloration peut même devenir bleuâtre ou noire. Elle est plus prononcée sur les parties du corps exposées habituellement à la lumière, et elle est presque indélébile. On ne connaît aucun remède absolument efficace pour la faire disparaître (1). Le plus souvent elle diminue et devient presque insensible au bout de plusieurs annnés, lorsque l'absorption des sels d'argent cesse.

On a observé des dépôts d'argent dans le rein, les capsules surrénales et le plexus choroïde d'une femme qui, cinq ans auparavant, avait subi un traitement par l'azotate d'argent. Orfila dit avoir retiré de l'argent du foie d'individus qui, quelques mois auparavant, avaient été soumis à un traitement argentique.

Lorsqu'on l'injecte par le système veineux, le nitrate d'argent produit une sécrétion bronchique qui amène souvent la mort par asphyxie. D'après Rabuteau, une dose de 5 décigrammes à 1 gramme de nitrate d'argent injectée dans les veines peut provoquer l'arrêt subit du cœur.

On ne sait pas exactement sous quelle forme l'argent absorbé par voie digestive peut pénétrer dans l'économie. Charcot et Vulpian pensent qu'il est à l'état d'albuminate d'argent. D'après Rabuteau, les sels d'argent aussitôt après leur

(1) H. de Varigny, *Grande Encyclopédie*, article ARGENT, p. 844.

absorption, se transformeraient en chlorure au contact de l'acide chlorhydrique du suc gastrique, et deviendraient ainsi un peu solubles.

On s'est demandé si l'application externe de fortes quantités d'azotate d'argent (usage de la pierre infernale pour la cautérisation des plaies) peut faire pénétrer dans le sang une certaine dose d'argent.

Il est probable que l'application externe des sels d'argent ne peut avoir pour résultat une pénétration bien profonde, car ils rencontrent, dès la surface, soit du chlorure de sodium, soit des matières albuminoïdes, avec lesquels ils entrent immédiatement en combinaison insoluble.

L'argent ne peut être recherché dans les analyses toxicologiques qu'après destruction des matières organiques. Cette destruction s'effectue par un des procédés bien connus (1). Dans la plupart des cas l'argent est alors transformé en chlorure qui reste en partie insoluble et en partie soluble dans la liqueur, si celle-ci est riche en acide chlorhydrique.

On doit donc rechercher le chlorure d'argent dans ces deux portions. La liqueur chlorhydrique donne un précipité blanc par addition d'eau lorsqu'elle contient du chlorure d'argent.

Ce chlorure est alors calciné dans un creuset de porcelaine avec un excès de carbonate de soude et d'azotate de potasse. On reprend par l'eau et on dissout le résidu dans l'acide azotique qui fournit de l'azotate d'argent. On essaye cette liqueur par les réactifs ordinaires.

Souvent on se sert de l'aldéhydate d'ammoniaque qui fournit un miroir d'argent. Ce réactif permet de présenter une *pièce de conviction*.

(1) *Manuel de toxicologie*, de Dragendorff, traduct. Ritter, p. 34 et suiv.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES DIDACTIQUES ET MÉMOIRES CONSULTÉS POUR LA RÉDACTION DE PLUSIEURS CHAPITRES.

BERTHELOT. — Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie.
— Tableaux de thermochimie de l'*Annuaire du Bureau des longitudes* (1888).
DEBRAY. — Traité de chimie.
FREMY. — Encyclopédie chimique.
FRÉSÉNIUS. — Traité élémentaire d'analyse chimique qualitative et quantitative.
GMELIN. — *Handbuch der Chemie* (anorganische Chemie), 897 à 1000.
GIRARDIN. — Chimie élémentaire.
JAGNAUX. — Minéralogie appliquée.
DE LAPPARENT. — Minéralogie.
PISANI. — Minéralogie.
PELOUZE et FREMY. — Traité de chimie.
PERCY. — *Silver and Gold*, I.
SCHUTZENBERGER. — Traité de chimie générale.
TROOST. — Traité élémentaire de chimie.
WILM et HANRIOT. — Traité de chimie.
WURTZ. — Dictionnaire de chimie et supplément.

CHAPITRE I. — INTRODUCTION HISTORIQUE.

BERTHELOT. — Les origines de l'alchimie.
BERTHELOT et RUELLE. — Collection des anciens alchimistes grecs (1re et 2e livraisons).
CUMENGE et FUCHS. — L'or. *Encyclopédie chimique*.
HOEFER. — Histoire de la chimie.
ROSWAG. — Les métaux précieux, tableau XIV.

CHAPITRE II. — MINERAIS D'ARGENT.

BECQUEREL. — *Comptes rendus*, XLIV, 938 (1862).
— *Comptes rendus*, LXXVIII, 1081 (1874).
H. BECQUEREL. — Electrochimie. *Encyclopédie chimique*, 159.
BOURGEOIS. — Reproduction artificielle des minéraux. *Encyclopédie chimique*.
BOUSSINGAULT. — *Ann. chim. phys.*, XXXIV, 408 (1827).
— *Ann. chim. phys.*, XLV, 440 (1830).
DAMOUR. — *Ann. mines* [5], IV, 329 (1853).
DEBRAY. — *Comptes rendus*, XLII, 394.
— *C. R.*, LXX, 849 et 995 (1870).
SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — *Comptes rendus*, LII, 920 (1861).
DOMEYKO. — *Ann. mines* [4], VI, 153 (1844).
— *Ann. mines* [6], V, 457.
— *Ann. mines* [7], X, 15 et suiv. (1876).
E. DUMAS. — *Comptes rendus*, LXIX, 757 (1869).
DUMAS. — *Ann. chim. phys.* [3], LV, 129 (1859).

DUROCHER. — *Comples rendus*, XXXII, 823 et suiv. (1851).
FOURNET. — *Ann. mines* [3], IV, 3.
GEITNER. — *J. f. prakt. Chem.*, XCIII, 97.
GLADSTONE. — *Chem. news*, XXVI, 109 (1873).
KOPECKI. — *Jahresb. f. min.*, 317 (1849).
KUHLMANN. — *Comples rendus*, XLII, 374 (1856).
LAN. — *Ann. mines* [5], VI, 401 et suiv. (1854).
MALLARD et LECHATELIER. — *Bull. soc. minér.*, VI, 181 (1883).
MARGOTTET. — *Comptes rendus*, LXXXV, 1142 (1877).
— *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris, 1879, *passim*.
MULLER. — *Jahrb. f. min.*, 440 (1856).
J. MUNRO. — *Chem. news*, 26 févr. 1886.
RUBAN. — *Comptes rendus*, XCIII, 1082 et 1143 (1880).
ROSE. — *Annalen der Phys. u. Chem.*, XIV, 471.
G. ROSE. — *Ann. mines* [3], V, 157.
ROSWAG. — Métallurgie de l'argent. *Encyclopédie chimique*, 43 et suiv.
SCHEERER. — *Hutten Ersenguisse*, 368.
DE SÉNARMONT. — *Ann. chim. phys.* [3], XXXII, 129.
— *Comptes rendus*, XXXII, 410 (1851).
LUDWIG SIPÖCZ. — *Bull. Soc. minér.*, IX, 189.
STAS. — *Bull. Acad. Bruxelles*, XXXVII, 253.
WARRINGTON. — *Phil. mag.*, XXIV, 503.
CL. WINKLER. — *Berichle*, XIX, 210,
ou *J. Pharm. Chim.* [6], XIII, 335.

CHAPITRE III. — PRINCIPAUX GISEMENTS DES MINERAIS D'ARGENT.

Ann. mines [5], IV, 518 (1853).
— [5], VIII, 543 (1855).
— [5], IX, 676 et suiv. (1856).
— [5], XI, 695 (1857).
— [5], XVI, 543 et 563 (1859).
— [6], V, 500 (1864).
— [6], III, 468 et suiv. (1863).
— [6], IX, 634 (1866).
— [6], X, 603 (1866).
— [6], XIII, 470 et 500 (1868).
ARNOUX. — *Ann. mines* [5], V, 603 (1854).
BURAT. — *Géologie appliquée*, *passim*.
DAUBRÉE. — *Ann. mines* [4], IV, 199 et suiv. (1843).
DELESSE. — *Ann. mines* [5], XII, 854 (1857).
DOMEYKO. — *Ann. mines* [4], IX (1846).
— *Ann. mines* [6], II, 123 (1862).
— *Ann. mines* [6], V, 453 (1864).
SAINT-CLAIR-DUPORT. — Traité des métaux précieux (1843).
DUROCHER. — *Ann. mines* [4], XV, 171, 267 et suiv. (1849).
LAN. — *Ann. mines* [5], VI, 401 et suiv. (1854).
— *Ann. mines* [5], VII, 351 et suiv. (1855).
DE LAROQUETTE. — *Ann. mines* [3], XV, 1.
LAUR. — *Produclion des métaux précieux en Californie*, 59 à 94 (1862).
— *Ann. mines* [6], XX, 38 et suiv. (1871).
ROSWAG. — Les métaux précieux (1865), *passim*.
TOOKE et NEWMARCH. — *Ann. mines* [5], XIII, 528 (1858).
VILLE. — *Ann. mines* [6], XVI, 145 (1869).

CHAPITRE IV. — MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

DEBRAY. — *Comples rendus*, LXXXII, 1156.
GRUNER. — Mémoire sur l'état actuel de la métallurgie du plomb. *Ann. mines* (1868).
KARSTEN. — *Karsten's Arch.*, XXV, 174 à 192.
LAUR. — *Ann. mines* [6], 1876.

ROSWAG. — Métallurgie de l'argent. *Encyclopédie chimique, passim.*
— Désargentation des plombs argentifères. *Encyclopédie chimique, passim.*
WURTZ. — Dictionnaire de chimie (article *Métallurgie*).

CHAPITRE V. — PRÉPARATION DE L'ARGENT PUR.

BERZELIUS. — *Traité de chimie*, II, 474 (1846).
GAY-LUSSAC. — *Ann. chim. phys.*, XIV, 319.
MOHR. — *Ann. pharm.*, III, 331.

CHAPITRE VI. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE L'ARGENT.

BAUDRIMONT. — *Comptes rendus*, XXXI, 115.
CHENOT. — *Comptes rendns*, XL, 969 et 1230.
CHEVILLOT. — *Ann. chim. phys.* [2], XIII, 299.
DUMAS. — *J. pharm. chim.* [4], XXVII, 161.
— *J. pharm. chim.* [5], II, 11.
FOURNET. — *Ann. chim. phys.* [2], LXXV, 435.
GAY-LUSSAC. — *Ann. chim. phys.* [2], XLV, 221.
LEVOL. — *Ann. chim. phys.* [3], XV, 60.
S. LUCAS. — *Ann. chim. phys.* [2], XII, 402 (1819).
PERSON. — *Ann. chim. phys.* [3], XXIV, 275.
PIONCHON. — *Ann. chim. phys.* [6], XI, 100 (1887).
VON RATH. — *Bull. Soc. chim.*, XLVII, 764 (1887).
ROBERTS. — *Proc. of the R. Soc.*, XXIII, 494 (1875).
ROSWAG. — Métallurgie de l'argent. *Encyclopédie chimique*, 14 et suiv.
SCHUTZENBERGER. — *Traité de chimie générale*, I, 696.
VAUQUELIN. — *Berzelius, traité de chimie*, II, 476 (1846).
VIOLLE. — *Comptes rendus*, XCVI, 1033.
WERTHEIM. — *Ann. chim. phys.* [3], XII, 440.

CHAPITRE VII. — ALLIAGES D'ARGENT.

G. BARRUEL. — *Comptes rendus*, XXXV, 759.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, II, 486 (1846).
CROOKEWITT. — *Jahresberichte*, 393 (1847 et 1848).
E. DUMAS. — *Comptes rendus*, LXIX, 759.
FOURNET. — *Ann. chim. phys.* [2], LXXIII, 435.
GIRARDIN. — *Chimie élémentaire*, 6e édition, 588 en note.
JOULE. — *Jahresberichte*, 281 (1863).
LEVOL. — *Ann. chim. phys.* [3], XV, 55.
— *Ann. chim. phys.* [3], XXVII, 310.
— *Ann. chim. phys.* [3], XXXVI, 193 et suiv.
— *Ann. chim. phys.* [3], XXXIX, 163 et 173.
— *Comptes rendus*, XXXV, 63.
MALAGUTI et DUROCHER. — *Ann. mines*, XVII, 336-342 (1850).
MATTHIESSEN. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CX, 21.
PELIGOT. — *Ann. chim. phys.* [4], II, 430.
PEREZ DE VARGAS. — *Traité singulier de métallique* (édition française de 1743), II, 236.
C. et A. TISSIER. — *Comptes rendus*, XLIII, 885.
WERTHEIM. — *Ann. chim. phys.* [3], XII, 595.
— *Comptes rendus*, XXXV, 63.

CHAPITRE VIII. — OXYDES, SULFURES, SÉLÉNIURES, TELLURURES ET AUTRES COMPOSÉS BINAIRES.

BAILEY. — *Chem. news*, 263 (1887).
— *Chem. Soc.*, t. LI, p. 416 et *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 536 (1888).
BERTHELOT. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 138 (1880).
— *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 487.

Berthollet. — *Ann. chimie*, I, 55 (1789).
Berzelius. — *Traité de chimie*, II, 483 (1846).
— *Ann. Phys. u. Chem.*, XXXVI, 28.
Bineau. — *Comptes rendus*, XLI, 509 (1855).
Böttger. — *Berichte*, VI, 1398.
— *Jahresberichte*, 284 (1863).
Böttinger. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXXXII, 315.
Debray. — *Comptes rendus*, LXVI, 735.
Debray et Joly. — *Cours élémentaire de chimie*, II, 568 (1876).
Drechsel. — *Berichte*, XX, 1455, et *Bull. S. chim.*, XLVIII, 258.
Fabre. — *Thèse de doctorat ès sciences physiques* (Paris, 1886), 74.
— *C. R.*, CIII, 345 (1886).
Faraday. — *Ann. chim. phys.*, IX, 107 (1818).
Fischer. — *J. f. prakt. Chem.*, XXXIII, 237.
Friedel. — *Bull. Soc. chim.*, XL, 526 (1883).
Friedheim. — *Berichte*, XX, 2554, et *Bull. S. chim.*, XLIX, 201.
— *Berichte*, XXI, 307, et *Bull. S. chim.*, XLIX, 936.
Gay-Lussac. — *Ann. chim. phys.*, LVIII, 222 (1835).
Gerhart et Cahours. — *Ann. chim. phys.* [3], I, 76.
Gmelin. — *Berzelius, compte rendu annuel*, sixième année, 105.
Gregory. — *Berzelius, compte rendu annuel*, cinquième année, 78.
Jannettaz, Néel et Clermont. — *Bull. S. chim.*, XL, 50 et 51.
Laur. — *Comptes rendus*, XCV, 38 (1882).
H. Le Chatelier. — *Bull. Soc. chim.*, XLVIII, 342.
Liebig et Redtenbacher. — *Ann. chem. pharm.*, XXXVIII, 129.
Mahla. — *Ann. chem. pharm.*, LXXXII, 295 (1852).
Muthmann. — *Berichte*, XX, 983 et *Bull. S. chim.*, XLVIII, 131.
Percy. — *Silver and Gold*, I, 131.
Von der Pfordten. — *Berichte*, XVIII, 1407, et *Bull. S. chim.*, XLV, 887 (1886).
— *Berichte*, XX, 1458, et *Bull. S. chim.*, XLVIII, 258.
— *Berichte*, XX, 3375, et *Bull. S. chim.*, XLIX, 483.
— *Berichte*, XXI, 2288, et *Bull. S. chim.*, 3e série, I, 187 (1889).
Rammelsberg. — *Berichte*, 1190 (1869).
Regnault. — *Ann. Chem. Pharm.*, XIX, 153.
Reutenberg. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXIV, 119 (1860).
G. Rose. — *Ann. Phys. u. Chem.*, XVIII, 64.
H. Rose. — *Ann. Phys. u. Chem.*, LXXXV, 317 (1852).
Roswag. — Métallurgie de l'argent. *Encyclopédie chimique*, 19.
Schrötter. — *Jahresberichte*, 247 (1849).
W. Spring. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 641.
— *Bull. Soc. chim.*, XLI, 488 et 492 (1884).
H. Vogel. — *Jahresberichte* (1862), 227.
Wallquist. — *Berzelius, compte rendu annuel*, cinquième année, 78.
Weltzien. — *Comptes rendus*, LXIII, 1140 (1866).
Wœhler. — *Ann. Chem. Pharm.*, XXX, 1 (1839).
— *Ann. Chem. Pharm.*, CXLVI, 263 (1868).

CHAPITRE IX.— sels haloïdes.

Baup. — *Ann. chim. phys.* [3], LIII, 462 et suiv.
Berthelot. — *Bull. Soc. chim.*, XXIX, 25.
— *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 24 et 25.
— *Ann. chim. phys.* [5], XXIII, 85, 94, 102, 258 (1881).
— *Ann. chim. phys.* [5], XXIX, 244, 271 et suiv., 343 et suiv. (1883).
Berzelius. — *Traité de chimie* (1847), IV, 278.
Von Bibra. — *J. f. prakt. Chem.*, XII, 55.
Boullay. — *Ann. chim. phys.*, XXXIV, 377.
Debray. — *Comptes rendus*, LXX, 849 et 995.
Sainte-Claire Deville. — *Comptes rendus*, XLII, 895.
Ditte et Berthelot. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 24.
Everitt. — *Phil. mag.* [3], VI, 100.
Frémy. — *Ann. chim. phys.* [3], XLVII, 39.

FRONMULLER. — *Berichte*, 91 (1878).
GAY-LUSSAC. — *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide* (Paris, 1833), 19 (note).
GINTL. — *Zeitschr. f. Chem.* [2], V, 702.
GLASSFORD et NAPIER. — *Phil. mag.* [3], XXV, 71.
GUNTZ. — *Ann. chim. phys.* [6], III, 42 à 45 (1884).
HAUTEFEUILLE. — *Bull. Soc. chim.*, VII, 200.
HUEBNER et VEHRHANE. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXXVIII, 254.
— *Ann. Chem. Pharm.*, CXXXII, 277.
ISAMBERT. — *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris, 1868.
KÄMMERER. — *J. f. prakt. Chem.*, LXXXV, 452.
KNOP et SCHNEDERMANN. — *J. f. prakt. Chem.*, XXXVII, 461.
KREMER. — *J. f. prakt. Chem.*, LXXI, 54.
LIEBIG. — *Ann. Chem. Pharm.*, XXXVIII, 21.
— *Ann. Chem. Pharm.*, L, 357.
MALLARD et LECHATELIER. — *Comptes rendus*, XCVII, 102.
— *Comptes rendus*, XCIX, 157, et *Journ. physique* [2], IV, 305.
MARIGNAC. — *Ann. mines* [5], XII, 21.
— *Ann. mines* [5], XV, 270.
MAXWELL-SIMPSON. — *Proc. Roy. Soc.*, n° 185 (1878), et *Bull. S. chim.*, XXXI, 411.
MEILLET. — *N. J. pharm.*, III, 443.
PFAUNDLER. — *Wien. akad. Ber.*, XLVI, 258.
I. PIERRE. — *Comptes rendus*, LXXIII, 1090, et *J. pharm. chim.* [3], XII, 137.
POHL. — *J. f. prakt. Chem.*, LXXXII, 52.
POTILITZINE. — *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 105, 167, 562 et 667.
— *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 258.
RAMMELSBERG. — *Ann. phys. u. Chem.*, XLVIII, 151.
REYNOSO. — *Ann. chim. phys.* [3], XLV, 111.
RICHE. — *J. pharm.* [3], XXXIII, 343.
RISSE. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXI, 39.
RODWELL. — *Proc. Roy. Soc.* (1876-1877).
SCHNEIDER. — *J. f. prakt. Chem.*, CIV, 83.
SCHÜLER. — *Ann. Chem. Pharm.*, LXXXVII, 34.
STAAT. — *Berichte*, XX, 2322, et *Bull. S. chim.*, XLIX, 192.
STAS. — *Ann. chim. phys.* [5], III, 180 et suiv.
— *Comptes rendus*, LXXIII, 998, et *Ann. chim. phys.* [4], XXV, 22 et [5], III, 145.
STURENBERG. — *Arch. pharm.* [2], CXLIII, 12.
TERREIL. — *Bull. Soc. chim.*, XLI, 598.
THANLOW. — *J. f. prakt. Chem.*, XXXI, 220.
THORPE. — *Chem. news*, XXV, 198.
VACKENRODER. — *Ann. Chem. Pharm.*, XLI, 317.
VESELSKY. — *Berichte*, 588 (1869).
VOGEL. — *Chem. Centralbl.*, V, 578.
WELTZIEN. — *Ann. Chem. Pharm.*, XCV, 127.
WERNICKE. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CXLII, 560 (1871).

CHAPITRE X. — SELS OXYGÉNÉS.

ANTHON. — *J. f. prakt. Chem.*, IX, 347.
BALARD. — *Ann. chim. phys.* [2], LVII, 239.
BÉKÉTOFF. — *Comptes rendus*, LXXIX, 1413.
BENCKISER. — *Ann. Chem. Pharm.*, XVII, 255.
BERTHELOT et OGIER. — *Comptes rendus*, XCVI, 30 et 84.
BERZELIUS. — *Traité de chimie*, IV, 247 à 283 (1847).
— *Ann. chim. phys.* [2], IX, 343.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, XIX, 332.
BLOXAM. — *Chem. Soc. quat. J.*, XV, 281.
— *Chem. news*, XLVIII, 161, et *Bull. S. chim.*, XLI, 636.
CHURCH et NORTHCOTE. — *Chem. news*, IX, 155.
DEBRAY. — *Comptes rendus*, LXVI, 705 et 735.
SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. chim. phys.* [3], XXVIII, 241 et suiv.

Ditte. — *Ann. chim. phys.* [6], VIII, 419.
Divers. — *J. of the chem. Soc.*, IX, 85.
— *Berichte*, IV, 243 et *Bull S. chim.*, XV, 176 (1871).
Divers et Tamemasa-Haga. — *J. of the chem. Soc.*, XLV, 78 et *Bull. S. chim.*, XLIII, 431 (1885).
Fernlunde. — *Jahresberichte* (1867), 166.
Fischer. — *Ann. Phys. u. Chem.*, XXII, 496.
Fleitmann. — *Ann. Phys. u. Chem.*, LXXVIII, 253.
Fleitmann et Henneberg. — *Ann. Chem. Pharm.*, LXV, 330.
De Forcrand. — *Comptes rendus*, LXXXVIII, 974 (1879).
De Forcrand et Ballin. — *Bull. Soc. chim.*, XXX, 112.
Freese. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CXL, 77.
Gay-Lussac. — *Ann. de chimie*, XCI (1814).
Geitner. — *Jahresberichte* (1864), 142.
Girard. — *Comptes rendus*, XXXIV, 918.
Grœger. — *Dingl. polytech. Journ.*, CCIII, 111 et 292.
Groth. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CXXXIII, 226.
A. Guyard. — *Bull. Soc. chim.*, I, 94.
Hampe. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXXV, 384.
Hautefeuille et Margottet. — *Comptes rendus*, XCVI, 1142.
Heeren. — *Ann. Phys. u. Chem.*, VII, 191, et *Ann. chim. phys.* [2], XL, 38.
Herschel. — *Ann. chim. phys.* [2], XIV, 353.
C. Heumann. — *Berichte*, X, 991.
Houzeau. — *Ann. chim. phys.* [5], I, 374.
Hurtzig et Geuther. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXI, 160 et suiv.
Joly. — *Comptes rendus*, CIII, 1071.
— *Bull. Soc. chim.*, XLV, 417.
Joulin. — *Ann. chim. phys.* [4], XXX, 255 (1873).
Kane. — *Ann. chim. phys.*, LXXII, 282.
D. Klein. — *Thèse de doctorat ès sciences* (Paris, 1883), 15 et 52.
Klobb. — *Comptes rendus*, CIII, 384.
Kremer. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXI, 54.
Kremers. — *Ann. Phys. u. Chem.*, XCII, 497.
Ladenburg. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXV, 1.
Lang. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXVI, 295.
Laugier et Pelletier. — *Journ. Pharm.* [I], XI, 487.
Lautsch. — *Journ. f. prakt. Chem.*, C, 65, et *Bull. Soc. chim.*, VIII, 31.
Lens. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, XL, 94.
Loew. — *Jahresberichte*, 164 (1873).
Marignac. — *Ann. mines* [5], IX, 51.
— *Ann. mines* [5], XII, 24 et 66.
— *Ann. chim. phys.* [4], III, 42 et 65.
Magnus et Ammermüller. — *Ann. chim. phys.* [2], LIII, 92.
Maumené. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 434 et *Comptes rendus*, XCVI, 522 (1883).
Menke. — *Journ. of the chem. Soc.*, XXXIII, 401, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 47.
Meyer et Stuber. — *Berichte*, V, 203, 399, 514.
Millon. — *Ann. chim. phys.* [3], VI, 98.
— *Ann. chim. phys.* [3], VII, 329.
— *Ann. chim. phys.* [3], IX, 400.
Mitscherlich. — *Ann. Phys. u. Chem.*, IX, 414.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, XII, 138 et 141, et *Ann. chim. phys.* [2], XXXVIII, 56.
— *Ann. Phys. u. Chemie*, XXV, 301.
Muspratt. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, L, 286.
Oppenheim. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXI.
Parmentier. — *Thèse de doctorat ès sciences* (Paris, 1882), 24.
Pasteur. — *J. pharm.* [3], XIII, 395.
Pellet. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 1132.
Percy. — *Silver and Gold*, I, 45.
Persoz, — *Ann. chim. phys.* [3], XXIII, 48.
Pfaundler. — *Wien. akad. Ber.* [2], XLVI, 266.
Van der Plaats. — *Berichte*, X, 1507, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 172.
Philipp. — *Berichte*, XVI, 749, et *Bull. Soc. chim.*, XL, 372.
Pohl. — *Jahresberichte*, 59 (1851).
Poleck et Thümmel. — *Arch. pharm.* [3], XXII, 1, et *Bull. Soc. chim.*, XLI, 616.

RAMMELSBERG. — *Ann. Phys. u. Chem.*, LII, 94.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, LIX, 10.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, CXXXIV, 386.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, LVIII, 298.
REICHERT. — *J. f. prakt. Chem.*, XCII, 237.
REUTENBERG. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXIV, 119.
REYCHLER. — *Berichte*, XVI, 990, et *Bull. Soc. chim.*, XL, 427.
— *Berichte*, XVI, 2420 et 2425, et *Bull. Soc. chim.*, XLII, 451 et 452.
— *Bull. Soc. chim.*, XLIV, 262.
REYNOSO. — *Comptes rendus*, XXXI, p. 68.
RICHE. — *Journ. Pharm.* [3], XXXIII, 343.
RISSE. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXI, 39 et 43.
ROSCOË. — *Jahresberichte*, 372 (1870).
G. ROSE. — *Ann. Phys. u. Chem.*, XVIII, 66 (en note).
H. ROSE. — *Ann. Phys. u. Chem.*, XIX, 153, ou *Ann. chim. phys.* [2], XLVI, 318.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, XX, 153.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, LXXXV, 314 (1852).
— *Ann. Phys. u. Chem.*, LXXXVIII, 482.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, CI, 229.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, CII, 63 et 436.
— *Ann. Phys. u. Chem.*, CVI, 320.
RUSSELL. — *Chem. news*, XXVIII, 277, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 264.
SALKOWSKI. — *Berichte*, XV, 1738, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 617.
SCACCHI. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CIX, 367.
SCHEIBLER. — *Jahresberichte* (1861), 222.
SCHOBIG. — *J. f. prakt. Chem.* [2], XIV, 289.
DE SCHULTEN. — *Comptes rendus*, CV, 811.
SCHULTZ. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CXXXIII, 137.
SCHWARZENBERG. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXV, 162.
SENDERENS. — *Comptes rendus*, CIV, 175 et 504.
SERULLAS. — *Ann. chim. phys.* [2], XLVI, 307.
STAS. — *Recherches sur les lois des proportions multiples* (1865), 176.
— *Mém. de l'Acad. de Belgique*, XXXV, 103 et 117.
— *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [2], IX, 322.
STURENBERG. — *Arch. Pharm.* [2], CXLIII, 12.
SVANBERG et STRUVE. — *Jahresberichte*, 412 (1847 et 1848).
SVENSSON. — *Berichte*, IV, 714.
TERREIL. — *Bull. Soc. chim.*, XLI, 599.
THOMSEN. — *Berichte*, II, 598.
— *Berichte*, XII, 2031.
TOLLENS. — *Berichte*, XV, 1635, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 616.
UNGER. — *Dingl. Polyt. Journ.*, CCVI, 371.
VAUQUELIN. — *Ann. chimie*, XCV, 124.
VOGEL. — *Journ. f. prakt. Chem.*, XX, 365 (1840).
WÄCHTER. — *Journ. f. prakt. Chem.*, XXX, 320 et 330.
WARINGTON. — *Journ. f. prakt. Chem.*, XII, 338.
WELTZIEN. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, XV, 43 et *Ann. chim. phys.* [3], XLII, 373.
— *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCV, 127.
— *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXVIII, 129.
WIDMANN. — *Bull. Soc. chim.*, XX, 64.
— *Bull. Soc. chim.*, XLIV, 263.
WOEHLER. — *Rép. de chimie pure* (1860), 251.
ZETTNOW. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CXXX, 39.
ZORN. — *Berichte*, X, 1306, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 29.
— *Berichte*, XI, 1630 et 2217, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 398 et 514.
— *Berichte*, XII, 1509, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 89.
— *Berichte*, XV, 1007, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 387.
— *Berichte*, XV, 1258, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 31.
— *Berichte*, XVII, 1840, et *Bull. Soc. chim.*, XLIV, 262.

CHAPITRE XI. — ANALYSE.

DRAGENDORFF. — *Manuel de toxicologie* (traduction Ritter), 34 et suiv.
FRÉSÉNIUS. — *Traité d'analyse quantitative*, cinquième éd. fr., 261.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *Spectres lumineux*, 168.
PISANI. — *Ann. mines*, X, 83.
H. VOGEL. — *Ann. Phys. u. Chem.*, CXXIV, 347.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ARGENT ET DE SES COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION HISTORIQUE

CHAPITRE II

MINERAIS D'ARGENT

CHAPITRE III

PRINCIPAUX GISEMENTS DES MINERAIS D'ARGENT

CHAPITRE IV

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT

PREMIÈRE PARTIE. — Extraction de l'argent des minerais.

DEUXIÈME PARTIE. — RAFFINAGE DE L'ARGENT.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DE L'ARGENT PUR

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE L'ARGENT

CHAPITRE VII

ALLIAGES D'ARGENT

CHAPITRE VIII

OXYDES, SULFURES, SÉLÉNIURES, TELLURURES D'ARGENT ET AUTRES COMPOSÉS BINAIRES

CHAPITRE IX

SELS HALOÏDES

CHAPITRE X

SELS OXYGÉNÉS ET SULFO-SELS

CHAPITRE XI

ANALYSE



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

16433. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.